

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    9 月 2 6 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 3 3 5 3 1 6  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 3 3 5 3 1 6 ]

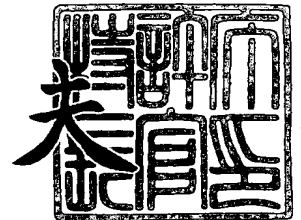
出      願      人                      セイコーエプソン株式会社  
Applicant(s):



2 0 0 3 年 1 0 月 2 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願  
【整理番号】 J0102808  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C09D 11/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 長野県諏訪市大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコーエプソン株式会社内  
    【氏名】 宮林 利行  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000002369  
    【氏名又は名称】 セイコーエプソン株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100099195  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 宮越 典明  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2002-287246  
    【出願日】 平成14年 9月30日  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2003-110787  
    【出願日】 平成15年 4月15日  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2003-307852  
    【出願日】 平成15年 8月29日  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 030889  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9900310

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

アニオン性基を表面に有する顔料粒子が、カチオン性基と疎水性基と重合性基とを有するカチオン性重合性界面活性剤から誘導された繰り返し構造単位と、アニオン性基と疎水性基と重合性基とを有するアニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマーから誘導された繰り返し構造単位とを有するポリマーにより被覆されたことを特徴とするマイクロカプセル化顔料。

## 【請求項 2】

アニオン性基を表面に有する顔料粒子が分散された水性分散液中で、カチオン性基と疎水性基と重合性基とを有するカチオン性重合性界面活性剤と、アニオン性基と疎水性基と重合性基とを有するアニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマーとを重合することにより、前記顔料粒子をポリマーで被覆してなるマイクロカプセル化顔料。

## 【請求項 3】

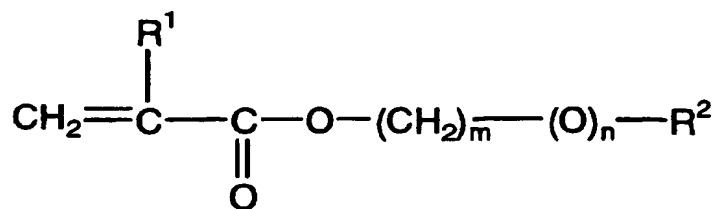
前記ポリマーが、疎水性モノマーから誘導された繰り返し構造単位をさらに有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のマイクロカプセル化顔料。

## 【請求項 4】

前記ポリマーが、架橋性モノマーから誘導された繰り返し構造単位及び／または下記一般式 (1) で表されるモノマーから誘導された繰り返し構造単位をさらに有することを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のマイクロカプセル化顔料。

## 【化 1】

## 一般式 (1)



[ただし、 $\text{R}^1$ は水素原子又はメチル基を表す。 $\text{R}^2$ はt-ブチル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、又はヘテロ環基を表す。 $m$ は0～3、 $n$ は0又は1の整数を表す。]

## 【請求項 5】

前記顔料粒子を構成する顔料が、カーボンブラックまたは有機顔料であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のマイクロカプセル化顔料。

## 【請求項 6】

前記顔料粒子のアニオン性基が、スルホン酸アニオン基 ( $-\text{SO}_3^-$ ) 及び／又はスルフィン酸アニオン基 ( $-\text{RSO}_2^-$ ;  $\text{R}$ は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ のアルキル基又はフェニル基およびその変性体)であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のマイクロカプセル化顔料。

## 【請求項 7】

前記顔料粒子のアニオン性基が、カルボン酸アニオン基 ( $-\text{COO}^-$ ) であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のマイクロカプセル化顔料。

## 【請求項 8】

前記カチオン性重合性界面活性剤のカチオン性基が、第一級アミンカチオン、第二級アミンカチオン、第三級アミンカチオン、第4級アンモニウムカチオンからなる群から選択されたものである、請求項 1 または 2 に記載のマイクロカプセル化顔料。

## 【請求項 9】

前記カチオン性重合界面活性剤の疎水性基が、アルキル基、アリール基およびこれらが組

み合わされた基からなる群から選択されたものである、請求項 1 または 2 に記載のマイクロカプセル化顔料。

【請求項 10】

前記カチオン性重合界面活性剤の重合性基が、ラジカル重合が可能な不飽和炭化水素基であって、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロペニル基、ビニリデン基、ビニレン基からなる群から選択されたものである請求項 1 または 2 に記載のマイクロカプセル化顔料。

【請求項 11】

アニオン性基を表面に有する顔料粒子をポリマーにより被覆するマイクロカプセル化顔料の製造方法であって、前記アニオン性基を表面に有する顔料粒子の水性分散液に前記カチオン性重合性界面活性剤を加えて混合後、前記アニオン性重合性界面活性剤及び／又は前記アニオン性基を有する親水性モノマーを加え乳化後、重合開始剤を加えて乳化重合することを特徴とするマイクロカプセル化顔料の製造方法。

【請求項 12】

アニオン性基を表面に有する顔料粒子をポリマーにより被覆するマイクロカプセル化顔料の製造方法であって、前記アニオン性基を表面に有する顔料粒子の水性分散液に前記カチオン性重合性界面活性剤を加えて混合後、疎水性モノマーを加えて混合し、さらに前記アニオン性重合性界面活性剤及び／又は前記アニオン性基を有する親水性モノマーを加え乳化後、重合開始剤を加えて乳化重合することを特徴とするマイクロカプセル化顔料の製造方法。

【請求項 13】

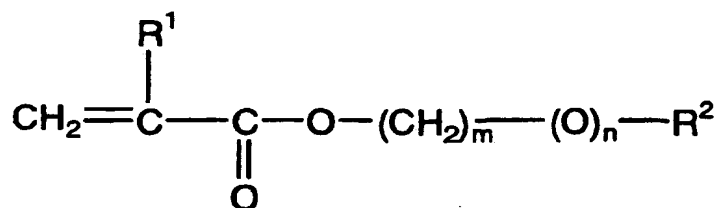
前記アニオン性基を表面に有する顔料粒子の水性分散液にカチオン性基と疎水性基と重合性基とを有するカチオン性重合性界面活性剤を加えて混合し超音波を照射して処理する工程と、疎水性モノマーを加えて混合する工程と、アニオン性基と疎水性基と重合性基とを有するアニオン性重合性界面活性剤及び／又は前記アニオン性基を有する親水性モノマーを加えて混合し超音波を照射して処理する工程と、重合開始剤を加えて乳化重合する工程とからなり、前記工程順に実施することを特徴とする請求項 12 に記載のマイクロカプセル化顔料の製造方法。

【請求項 14】

前記アニオン性基を表面に有する顔料粒子の水性分散液にカチオン性基と疎水性基と重合性基とを有するカチオン性重合性界面活性剤を加えて混合し超音波を照射して処理する工程と、疎水性モノマーと架橋性モノマー及び／又は下記一般式 (1) で表されるモノマーを加えて混合する工程と、アニオン性基と疎水性基と重合性基とを有するアニオン性重合性界面活性剤及び／又は前記アニオン性基を有する親水性モノマーを加えて混合し超音波を照射して処理する工程と、重合開始剤を加えて乳化重合する工程とからなり、前記工程順に実施することを特徴とする請求項 12 に記載のマイクロカプセル化顔料の製造方法。

【化 2】

一般式 (1)



〔ただし、 $\text{R}^1$  は水素原子又はメチル基を表す。 $\text{R}^2$  は  $t$ -ブチル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、又はヘテロ環基を表す。 $m$  は 0～3、 $n$  は 0 又は 1 の整数を表す。〕

**【請求項 15】**

前記顔料粒子を構成する顔料が、カーボンブラックまたは有機顔料であることを特徴とする請求項 11～14 の何れかに記載のマイクロカプセル化顔料の製造方法。

**【請求項 16】**

請求項 1～10 の何れかに記載のマイクロカプセル化顔料を含むことを特徴とする水性分散液。

**【請求項 17】**

請求項 16 に記載の水性分散液を含むインクジェット記録用インク。

**【請求項 18】**

前記水性分散液を精製処理してなり、該精製処理後の未反応のアニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマーの濃度が、前記水性分散液中の水性成分に対して、50000 ppm 以下であることを特徴とする請求項 17 に記載のインクジェット記録用インク。

**【請求項 19】**

前記水性分散液を精製処理してなり、該精製処理後の未反応のアニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマー、並びに未反応の疎水性モノマーの濃度の合計が、前記水性分散液中の水性成分に対して、50000 ppm 以下であることを特徴とする請求項 17 に記載のインクジェット記録用インク。

**【請求項 20】**

前記水性分散液を精製処理してなり、該精製処理後の未反応のカチオン性重合性界面活性剤、未反応のアニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマー、並びに未反応の疎水性モノマーの濃度の合計が、前記水性分散液中の水性成分に対して、50000 ppm 以下であることを特徴とする請求項 17 に記載のインクジェット記録用インク。

**【請求項 21】**

前記精製処理前の未反応のカチオン性重合性界面活性剤、未反応のアニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマー、並びに未反応の疎水性モノマーの合計が、仕込み量に対してそれぞれ 5～40 重量%であることを特徴とする請求項 20 に記載のインクジェット記録用インク。

**【請求項 22】**

請求項 1～10 の何れかに記載のマイクロカプセル化顔料と水とを少なくとも含むことを特徴とするインクジェット記録用インク。

**【請求項 23】**

ポリマー微粒子をさらに含有し、前記ポリマー微粒子が、その表面にアニオン性基を有し、ガラス転移温度が 30℃ 以下であり、体積平均粒子径が 10～200 nm であることを特徴とする請求項 17～22 の何れかに記載のインクジェット記録用インク。

**【請求項 24】**

前記ポリマー微粒子表面のアニオン性基が、前記マイクロカプセル化顔料表面のアニオン性基と同種のものであることを特徴とする請求項 23 に記載のインクジェット記録用インク。

**【請求項 25】**

前記ポリマー微粒子が、その 0.1 重量%の水性エマルジョン 3 容量と、1 mol/l の濃度の 2 価金属塩水溶液 1 容量とを接触させたとき、波長 700 nm の光の透過率が初期値の 50% となる時間が  $1 \times 10^4$  秒以下となるような 2 価金属塩との反応性を有するものであることを特徴とする請求項 23 または 24 の何れかに記載のインクジェット記録用インク。

**【請求項 26】**

水溶性有機溶媒をさらに含むことを特徴とする請求項 17～25 の何れかに記載のインクジェット記録用インク。

**【請求項 27】**

前記水溶性有機溶媒が、沸点が180℃以上の高沸点水溶性有機溶媒であることを特徴とする請求項26に記載のインクジェット記録用インク。

【請求項28】

前記水溶性有機溶媒が、グリセリンであることを特徴とする請求項26または27に記載のインクジェット記録用インク。

【請求項29】

前記水溶性有機溶媒が、多価アルコールのアルキルエーテル及び／又は1,2-アルキルジオールからなる群から選択された一種以上の化合物であることを特徴とする請求項26～28の何れかに記載のインクジェット記録用インク。

【請求項30】

固体湿潤剤をさらに前記インクジェット記録用インクの全重量に対して3重量%～20重量%で含むことを特徴とする請求項17～29の何れかに記載のインクジェット記録用インク。

【請求項31】

前記固体湿潤剤が、トリメチロールプロパン、1,2,6-ヘキサントリオール、糖類、糖アルコール類からなる群から選択された一種以上の化合物であることを特徴とする請求項30に記載のインクジェット記録用インク。

**【書類名】明細書**

**【発明の名称】** マイクロカプセル化顔料及びその製造方法、水性分散液、並びに、インクジェット記録用インク

**【技術分野】****【0001】**

本発明は、マイクロカプセル化顔料及びその製造方法、水性分散液及びインクジェット記録用インクに関する。

**【背景技術】****【0002】**

インクジェット記録方法は、微細なノズルヘッドからインク液滴を吐出して、文字や図形を紙などの記録媒体の表面に記録する方法である。インクジェット記録方法としては電歪素子を用いて電気信号を機械信号に変換し、ノズルヘッド部分に貯えたインク液滴を断続的に吐出して記録媒体表面に文字や記号を記録する方法や、あるいはノズルヘッドの吐出部分に近い一部でインク液の一部を急速に加熱して泡を発生させ、その泡による体積膨張でインク液滴を断続的に吐出して、記録媒体表面に文字や記号を記録する方法などが実用化されている。

**【0003】**

インクジェット記録用インクとして、最近では、顔料を水中に分散させた水系顔料インクが提供されている。これは、顔料を用いたインクの方が、水溶性染料を用いたインクに比べて、耐水性や耐光性に優れるという特徴を有するからである。このような水系顔料インクにおいては、界面活性剤や高分子分散剤等の分散剤を用いて顔料を水性分散媒中に分散させることが一般的に行われている。

例えば、特許文献1には、アセチレングリコール系浸透剤を使用した顔料インクにおいて、顔料粒子の分散剤としてポリマー分散剤を、水性媒体として水、不揮発性有機溶剤、低級アルコールを使用することでその分散安定性を確保する検討が行われている。しかし、このように顔料粒子の分散に分散剤を用いると、インク調製時の要素が多くなり、粘度などのインク物性を所望に設定するのが困難であった。また、この顔料インクにおいても、印字濃度を確保しにくいという課題については未解決である。

さらに、これらの水系顔料インクにおいては、分散剤が顔料粒子表面に単に吸着しているだけであり、インク液がノズルヘッドの細いノズルを通して吐出される際に強い剪断力が加わるので、顔料粒子表面に吸着していた分散剤が離脱して分散性が劣化し、吐出が不安定となる傾向が認められることがある。また、前記の水系顔料インクを長期間保存した場合にも分散性が不安定となる傾向が認められることがある。

**【0004】**

顔料粒子を水中に分散させる他の手法として、顔料粒子の表面にスルホン酸基を導入する技術も提案されている。例えば、特許文献2には、活性プロトンをもたない溶剤中に分散させた有機顔料をスルホン化剤で処理して得られるスルホン化表面処理有機顔料を含む顔料インクが記載されている（従来例1）。従来例1によれば、前記顔料インクは、分散安定性に優れ、また、記録ヘッドのノズルからの吐出安定性（記録ヘッドから一定方向に安定して吐出される特性）が良好であるとされている。

また、特許文献3には、スルホン酸基を導入した有機顔料塊状体を1価金属イオンで処理することにより、表面を正帯電させる有機顔料塊状体を調製することが記載されており、更に、その表面正帯電有機顔料塊状体から調製された顔料微粒子、分散剤、及び水を含み、貯蔵安定性（分散安定性）に優れた水系インク組成物が記載されている（従来例2）。

**【0005】**

しかしながら、上記従来例1および従来例2の表面処理顔料粒子を着色剤として用いたインクは、これまでの顔料系インクジェット記録用インクと比較して、分散安定性および吐出安定性には優れるものの、普通紙やインクジェット用記録媒体（インクジェット記録用インクを受容するためのインク受容層が表面に設けられた記録媒体）等の記録媒体に印

刷して得られる記録物の耐擦性は依然不十分なものであった。これは、記録媒体に対する前記表面処理顔料粒子の定着性が良好でないことによるものと考えられる。

#### 【0006】

一方、顔料系インクジェットインクに含まれる顔料の記録媒体に対する定着性を向上させる目的で、着色剤粒子がポリマーで被覆されたマイクロカプセル化顔料を使用する技術が知られている。

特許文献4、5には顔料微粒子をカプセル化したものが、特許文献6～9には顔料粒子の表面に、ポリマーをグラフト重合したものが提案されている。特許文献10では、両親媒性グラフトポリマーを用いて疎水性粉体をマイクロカプセル化する方法が提案されているが、マイクロカプセル化にあたり、予め重合したポリマーを用いるとカプセル化後の粒子径が大きくなりすぎるという問題があった。

上記の提案のほかに、特許文献11～19には転相乳化法によって室温で皮膜形成性を有する樹脂を被覆した顔料を用いたインクが、特許文献20～29には酸析法によってアニオン性基含有有機高分子化合物で被覆した顔料を用いたインクが提案されている。

#### 【0007】

さらに、特許文献30～35には、転相乳化法によってポリマー微粒子に色材を含浸させてなるポリマーエマルジョンを用いたインクが提案されている（従来例3）。しかしながら、転相乳化法や酸析法によって得られた着色剤においても、インクに使用される浸透剤等の有機溶媒の種類によっては、顔料粒子に吸着されたポリマーの脱離が起きインク中に溶解することもあり、インクの分散安定性や吐出安定性、画像品質等が十分でない場合もあった。従来例3のインクにおいては、顔料粒子に吸着されたポリマーの脱離が少なからず起きるため、分散安定性の点からインク中の顔料含有量が制限されるので、このインクを使用して得られた記録物の画像は印字濃度が低く、特に、記録媒体を普通紙とした場合には、画像の滲みが発生しやすく、また、発色性も低いという問題があった。

#### 【0008】

- 【特許文献1】特開平3-157464号公報
- 【特許文献2】特開平10-110129号公報
- 【特許文献3】特開平11-49974号公報
- 【特許文献4】特公平7-94634号公報
- 【特許文献5】特開平8-59715号公報
- 【特許文献6】特開平5-339516号公報
- 【特許文献7】特開平8-302227号公報
- 【特許文献8】特開平8-302228号公報
- 【特許文献9】特開平8-81647号公報
- 【特許文献10】特開平5-320276号公報
- 【特許文献11】特開平08-218015号公報
- 【特許文献12】特開平08-295837号公報
- 【特許文献13】特開平09-3376号公報
- 【特許文献14】特開平08-183920号公報
- 【特許文献15】特開平10-46075号公報
- 【特許文献16】特開平10-292143号公報
- 【特許文献17】特開平11-80633号公報
- 【特許文献18】特開平11-349870号公報
- 【特許文献19】特開平2000-7961号公報
- 【特許文献20】特開平9-31360号公報
- 【特許文献21】特開平9-217019号公報
- 【特許文献22】特開平9-316353号公報
- 【特許文献23】特開平9-104834号公報
- 【特許文献24】特開平9-151342号公報
- 【特許文献25】特開平10-140065号公報



- 【特許文献 26】 特開平 11-152424 号公報
- 【特許文献 27】 特開平 11-166145 号公報
- 【特許文献 28】 特開平 11-199783 号公報
- 【特許文献 29】 特開平 11-209672 号公報
- 【特許文献 30】 特開平 9-286939 号公報
- 【特許文献 31】 特開 2000-44852 号公報
- 【特許文献 32】 特開 2000-53897 号公報
- 【特許文献 33】 特開 2000-53898 号公報
- 【特許文献 34】 特開 2000-53899 号公報
- 【特許文献 35】 特開 2000-53900 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、上記問題点に鑑みて成されたものであって、その目的とするところは、

- (1) 分散安定性に優れる、
- (2) 記録ヘッドからの吐出安定性に優れる、
- (3) 画像の堅牢性に優れる記録物を得ることができる、
- (4) 画像の印字濃度が高い記録物を得ることができる、
- (5) 画像の耐擦性に優れる記録物を得ることができる、
- (6) 記録媒体として普通紙を使用する場合においても、画像が滲みにくく、また画像の発色性が高い記録物を得ることができる、

の前記 (1) ~ (6) の全てを満足するインクジェット記録用インクを作製可能なマイクロカプセル化顔料及びその製造方法、並びに、水性分散液を提供することである。

また、本発明の目的は、前記 (1) ~ (6) の全てを満足するインクジェット記録用インクを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは鋭意検討の結果、特定のマイクロカプセル化顔料を作製し、このマイクロカプセル化顔料をインクジェット記録用インクの着色剤とすることによって、驚くべきことに、前記 (1) ~ (6) の全てを満足するインクジェット記録用インクを得ることができるを見出し、本発明を完成したものである。すなわち、本発明の技術的構成は以下の通りである。

【0011】

1) アニオン性基を表面に有する顔料粒子が、カチオン性基と疎水性基と重合性基とを有するカチオン性重合性界面活性剤と、アニオン性基と疎水性基と重合性基とを有するアニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマーから誘導された繰り返し構造単位を有するポリマーにより被覆されたことを特徴とするマイクロカプセル化顔料。

2) アニオン性基を表面に有する顔料粒子が分散された水性分散液中で、カチオン性基と疎水性基と重合性基とを有するカチオン性重合性界面活性剤と、アニオン性基と疎水性基と重合性基とを有するアニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマーとを重合することにより、前記顔料粒子をポリマーで被覆してなるマイクロカプセル化顔料。

3) 前記ポリマーが、疎水性モノマーから誘導された繰り返し構造単位をさらに有することを特徴とする前記 1) または 2) に記載のマイクロカプセル化顔料。

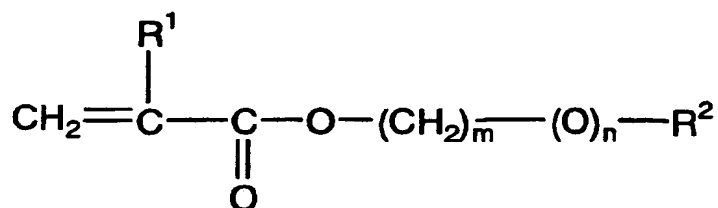
【0012】

4) 前記ポリマーが、架橋性モノマーから誘導された繰り返し構造単位及び／または下記一般式 (1) で表されるモノマーから誘導された繰り返し構造単位をさらに有することを特徴とする前記 1) ~ 3) のいずれかに記載のマイクロカプセル化顔料。

【0013】

## 【化1】

## 一般式(1)



## 【0014】

[ただし、 $\text{R}^1$ は水素原子又はメチル基を表す。 $\text{R}^2$ はt-ブチル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、又はヘテロ環基を表す。 $m$ は0～3、 $n$ は0又は1の整数を表す。]

5) 前記顔料粒子を構成する顔料が、カーボンブラックまたは有機顔料であることを特徴とする前記1)～4)のいずれかに記載のマイクロカプセル化顔料。6) 前記顔料粒子のアニオン性基が、スルホン酸アニオン基( $-\text{SO}_3^-$ )及び/又はスルフィン酸アニオン基( $-\text{RSO}_2^-$ ;  $\text{R}$ は $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ のアルキル基又はフェニル基およびその変性体)であることを特徴とする前記1)～5)のいずれかに記載のマイクロカプセル化顔料。

7) 前記顔料粒子のアニオン性基が、カルボン酸アニオン基( $-\text{COO}^-$ )であることを特徴とする前記1)～5)のいずれかに記載のマイクロカプセル化顔料。

8) 前記カチオン性重合性界面活性剤のカチオン性基が、第一級アミンカチオン、第二級アミンカチオン、第三級アミンカチオン、第4級アンモニウムカチオンからなる群から選択されたものである、前記1)または2)に記載のマイクロカプセル化顔料。

9) 前記カチオン性重合性界面活性剤の疎水性基が、アルキル基、アリール基およびこれらが組み合わされた基からなる群から選択されたものである、前記1)または2)に記載のマイクロカプセル化顔料。

10) 前記カチオン性重合性界面活性剤の重合性基が、ラジカル重合が可能な不飽和炭化水素基であって、ビニル基、アリール基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロペニル基、ビニリデン基、ビニレン基からなる群から選択されたものである前記1)または2)に記載のマイクロカプセル化顔料。

## 【0015】

11) アニオン性基を表面に有する顔料粒子をポリマーにより被覆するマイクロカプセル化顔料の製造方法であって、前記アニオン性基を表面に有する顔料粒子の水性分散液に前記カチオン性重合性界面活性剤を加えて混合後、前記アニオン性重合性界面活性剤及び/又は前記アニオン性基を有する親水性モノマーを加え乳化後、重合開始剤を加えて乳化重合することを特徴とするマイクロカプセル化顔料の製造方法。

12) アニオン性基を表面に有する顔料粒子をポリマーにより被覆するマイクロカプセル化顔料の製造方法であって、前記アニオン性基を表面に有する顔料粒子の水性分散液に前記カチオン性重合性界面活性剤を加えて混合後、疎水性モノマーを加えて混合し、さらに前記アニオン性重合性界面活性剤及び/又は前記アニオン性基を有する親水性モノマーを加え乳化後、重合開始剤を加えて乳化重合することを特徴とするマイクロカプセル化顔料の製造方法。

13) 前記アニオン性基を表面に有する顔料粒子の水性分散液にカチオン性基と疎水性基と重合性基とを有するカチオン性重合性界面活性剤を加えて混合し超音波を照射して処理する工程と、疎水性モノマーを加えて混合する工程と、アニオン性基と疎水性基と重合性基とを有するアニオン性重合性界面活性剤及び/又は前記アニオン性基を有する親水性モノマーを加えて混合し超音波を照射して処理する工程と、重合開始剤を加えて乳化重合する工程とからなり、前記工程順に実施することを特徴とする前記12)に記載のマイクロカプセル化顔料の製造方法。

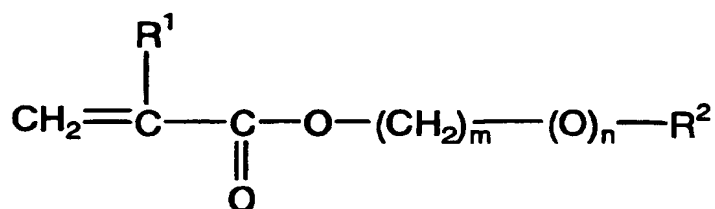
14) 前記アニオン性基を表面に有する顔料粒子の水性分散液にカチオン性基と疎水性

基と重合性基とを有するカチオン性重合性界面活性剤を加えて混合し超音波を照射して処理する工程と、疎水性モノマーと架橋性モノマー及び/又は下記一般式(1)で表されるモノマーとを加えて混合する工程と、アニオン性基と疎水性基と重合性基とを有するアニオン性重合性界面活性剤及び/又は前記アニオン性基を有する親水性モノマーを加えて混合し超音波を照射して処理する工程と、重合開始剤を加えて乳化重合する工程とからなり、前記工程順に実施することを特徴とする前記12)に記載のマイクロカプセル化顔料の製造方法。

【0016】

【化2】

### 一般式(1)



【0017】

[ただし、 $\text{R}^1$ は水素原子又はメチル基を表す。 $\text{R}^2$ はt-ブチル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、又はヘテロ環基を表す。 $m$ は0~3、 $n$ は0又は1の整数を表す。]

15) 前記顔料粒子を構成する顔料が、カーボンブラックまたは有機顔料であることを特徴とする前記11)~14)の何れかに記載のマイクロカプセル化顔料の製造方法。

【0018】

16) 前記1)~10)の何れかに記載のマイクロカプセル化顔料を含むことを特徴とする水性分散液。

17) 前記16)に記載の水性分散液を含むインクジェット記録用インク。

18) 前記水性分散液を精製処理してなり、該精製処理後の未反応のアニオン性重合性界面活性剤及び/又はアニオン性基を有する親水性モノマーの濃度が、前記水性分散液中の水性成分に対して、50000ppm以下であることを特徴とする前記17)に記載のインクジェット記録用インク。

19) 前記水性分散液を精製処理してなり、該精製処理後の未反応のアニオン性重合性界面活性剤及び/又はアニオン性基を有する親水性モノマー、並びに未反応の疎水性モノマーの濃度の合計が、前記水性分散液中の水性成分に対して、50000ppm以下であることを特徴とする前記17)に記載のインクジェット記録用インク。

20) 前記水性分散液を精製処理してなり、該精製処理後の未反応のカチオン性重合性界面活性剤、未反応のアニオン性重合性界面活性剤及び/又はアニオン性基を有する親水性モノマー、並びに未反応の疎水性モノマーの濃度の合計が、前記水性分散液中の水性成分に対して、50000ppm以下であることを特徴とする前記17)に記載のインクジェット記録用インク。

21) 前記精製処理前の未反応のカチオン性重合性界面活性剤、未反応のアニオン性重合性界面活性剤及び/又はアニオン性基を有する親水性モノマー、並びに未反応の疎水性モノマーの合計が、添加量に対してそれぞれ5~40重量%であることを特徴とする前記20)に記載のインクジェット記録用インク。

【0019】

22) 前記1)~10)の何れかに記載のマイクロカプセル化顔料と水とを少なくとも含むことを特徴とするインクジェット記録用インク。

23) ポリマー微粒子をさらに含有し、前記ポリマー微粒子が、その表面にアニオン性基を有し、ガラス転移温度が30℃以下であり、体積平均粒子径が10~200nmであ

ることを特徴とする前記 17) ~ 22) の何れかに記載のインクジェット記録用インク。  
24) 前記ポリマー微粒子表面のアニオン性基が、前記マイクロカプセル化顔料表面のアニオン性基と同種のものであることを特徴とする前記 23) に記載のインクジェット記録用インク。

25) 前記ポリマー微粒子が、その 0.1 重量%の水性エマルジョン 3 容量と、1 mol/l の濃度の 2 価金属塩水溶液 1 容量とを接触させたとき、波長 700 nm の光の透過率が初期値の 50% となる時間が  $1 \times 10^4$  秒以下となるような 2 価金属塩との反応性を有するものであることを特徴とする前記 23) または 24) に記載のインクジェット記録用インク。

#### 【0020】

26) 水溶性有機溶媒をさらに含むことを特徴とする前記 17) ~ 25) の何れかに記載のインクジェット記録用インク。

27) 前記水溶性有機溶媒が、沸点が 180℃ 以上の高沸点水溶性有機溶媒であることを特徴とする前記 26) に記載のインクジェット記録用インク。

28) 前記水溶性有機溶媒が、グリセリンであることを特徴とする前記 26) または 27) に記載のインクジェット記録用インク。

29) 前記水溶性有機溶媒が、多価アルコールのアルキルエーテル及び/又は 1, 2-アルキルジオールからなる群から選択された一種以上の化合物であることを特徴とする前記 26) ~ 28) の何れかに記載のインクジェット記録用インク。

30) 固体湿潤剤をさらに前記インクジェット記録用インクの全重量に対して 3 重量% ~ 20 重量% で含むことを特徴とする前記 17) ~ 29) の何れかに記載のインクジェット記録用インク。

31) 前記固体湿潤剤が、トリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、糖類、糖アルコール類からなる群から選択された一種以上の化合物であることを特徴とする前記 30) に記載のインクジェット記録用インク。

#### 【発明の効果】

##### 【0021】

本発明に係るマイクロカプセル化顔料及びその製造方法によれば、

- (1) 分散安定性に優れる、
  - (2) 記録ヘッドからの吐出安定性に優れる、
  - (3) 画像の堅牢性に優れる記録物を得ることができる、
  - (4) 画像の印字濃度が高い記録物を得ることができる、
  - (5) 画像の耐擦性に優れる記録物を得ることができる、
  - (6) 記録媒体として普通紙を使用する場合においても、画像が滲みにくく、また画像の発色性が高い記録物を得ることができる、
- の前記 (1) ~ (6) の全てを満足するインクジェット記録用インクを作製可能なマイクロカプセル化顔料及びその製造方法、並びに、水性分散液を提供できる。

##### 【0022】

また、本発明に係るインクジェット記録用インクによれば、

- (1) 分散安定性に優れる、
  - (2) 記録ヘッドからの吐出安定性に優れる、
  - (3) 画像の堅牢性に優れる記録物を得ることができる、
  - (4) 画像の印字濃度が高い記録物を得ることができる、
  - (5) 画像の耐擦性に優れる記録物を得ることができる、
  - (6) 記録媒体として普通紙を使用する場合においても、画像が滲みにくく、また画像の発色性が高い記録物を得ることができる、
- の前記 (1) ~ (6) の全てを満足するインクジェット記録用インクを提供できる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0023】

本発明に係るマイクロカプセル化顔料は、アニオン性基を表面に有する顔料粒子が、カ

チオン性基と疎水性基と重合性基とを有するカチオン性重合性界面活性剤と、アニオン性基と疎水性基と重合性基とを有するアニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマーから誘導された繰り返し構造単位を有するポリマーにより被覆されたことを特徴としている。

このようなマイクロカプセル化顔料は、アニオン性基を表面に有する顔料粒子をポリマーにより被覆するマイクロカプセル化顔料の製造方法であって、前記アニオン性基を表面に有する顔料粒子の水性分散液に前記カチオン性重合性界面活性剤を加えて混合後、前記アニオン性重合性界面活性剤及び／又は前記アニオン性基を有する親水性モノマーを加え乳化後、重合開始剤を加えて乳化重合することにより、好適に製造できる。

このような乳化重合法によれば、まず、アニオン性基を表面に有する顔料粒子表面のアニオン性基とカチオン性重合性界面活性剤のカチオン性基とがイオンの結合し、このカチオン性重合性界面活性剤の疎水性基とアニオン性重合性界面活性剤の疎水性基とが向かい合い、アニオン性重合性界面活性剤のアニオン性基が水相側に向けて配向した構造を形成する。この状態で重合反応を行うと顔料粒子表面に前記の構造を維持したポリマー層が形成される。すなわち、重合反応前での顔料粒子の周囲に存在するカチオン性重合性界面活性剤およびアニオン性重合性界面活性剤の配置形態が極めて高度に制御され、最外殻では水相に向かってアニオン性基が配向した状態が形成される。そして、乳化重合反応によって、この高度に制御された形態のまま、カチオン性重合性界面活性剤およびアニオン性重合性界面活性剤がポリマーに転化される。したがって、本発明のマイクロカプセル化顔料は極めて高精度に構造が制御されたものとなる。このことにより、本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化顔料は、

(1) 分散安定性に優れる、  
(2) 記録ヘッドからの吐出安定性に優れる、  
(3) 画像の堅牢性に優れる記録物を得ることができる、  
(4) 画像の印字濃度が高い記録物を得ることができる、  
(5) 画像の耐擦性に優れる記録物を得ることができる、  
(6) 記録媒体として普通紙を使用する場合においても、画像が滲みにくく、また画像の発色性が高い記録物を得ることができる、  
の前記(1)～(6)の全てを満足するインクジェット記録用インクを作製可能である。  
なお、転相乳化法や酸析法等を使用するなどして、顔料に対して予め作製されたポリマーが被覆されたマイクロカプセル化顔料では、ポリマーが予め作製されていることによって顔料粒子に対する被覆状態が限定されるせいか、前記(1)～(6)の全てを満足するようなポリマーの顔料粒子に対する被覆状態が達成されていないものと考えられる。

#### 【0024】

ここで、マイクロカプセル化顔料のアスペクト比(長短度)が1.0～1.3であり、かつ、Z i n g g 指数は、1.0～1.3(より好ましくは1.0～1.2)であることが好ましい。これにより、前記(1)、(2)、(4)及び(6)の項目をより確実に満足できる。

ある粒子の短径を $b$ 、長径を $l$ 、厚みを $t$  ( $l \geq b \geq t > 0$ )とした場合、アスペクト比(長短度)は $l/b$  ( $\geq 1$ )、扁平度は $b/t$  ( $\geq 1$ )であり、Z i n g g 指数=長短度/扁平度= $(l \cdot t)/b^2$ である。すなわち、真球は、アスペクト比が1であり、かつ、Z i n g g 指数が1となる。

Z i n g g 指数が1.3より大きくなると、マイクロカプセル化顔料がより扁平形状となって等方性が低くなるせいか、特に、前記(1)、(2)、(4)及び(6)の項目に関して、十分な結果が得られない傾向となる。アスペクト比ならびにZ i n g g 指数を上記範囲内とする方法としては特に限定されないが、アニオン性基を表面に有する顔料粒子が前記した乳化重合法によりポリマーで被覆されたマイクロカプセル化顔料は、この条件を容易に満たし得る。

#### 【0025】

なお、酸析法や転相乳化法等の乳化重合法以外の方法によって作製されたマイクロカプ

セル化顔料では、アスペクト比ならびに Z i n g g 指数が上記範囲内になり難い。

マイクロカプセル化顔料が上記のアスペクト比ならびに Z i n g g 指数の範囲にあると、真球状となるが、これによって、インクの流動特性がニュートニアンとなりやすく、吐出安定性に優れたものとなる。また、真球状であることから、紙等の記録媒体に着弾した場合にカプセル化粒子が記録媒体上に高密度で配置され、印刷濃度や発色を高効率で発現することができる。また、真球状であることから、分散性や分散安定性にも優れる。

以下、前記した好適な製造方法において顔料粒子の起こり得る分散状態を挙げながら、本発明の実施形態を説明する。ただし、以下に挙げる顔料粒子の分散状態は推定を含むものである。

#### 【0026】

図1は、親水性基としてアニオン性基14を表面に有する顔料粒子1が、水を主成分とする溶媒（以下、水性溶媒ともいう）に分散するとともに、カチオン性基11と疎水性基12と重合性基13とを有するカチオン性重合性界面活性剤2と、アニオン性基14'と疎水性基12'と重合性基13'とを有するアニオン性重合性界面活性剤3とに対して、共存している状態を示す図である。カチオン性重合性界面活性剤2は、そのカチオン性基11が顔料粒子1のアニオン性基14に向くように配置され、イオン性の強い結合で吸着する。そして、このカチオン性重合性界面活性剤2の疎水性基12と重合性基13に対しては、疎水性相互作用によって、アニオン性重合性界面活性剤3の疎水性基12'と重合性基13'が向き、他のアニオン性重合性界面活性剤3のアニオン性基14'は水性溶媒の存在する方向、すなわち顔料粒子1から離れる方向に向いている。

このような水性分散液に例えば重合開始剤を添加するなどしてカチオン性重合性界面活性剤2の重合性基13ならびにアニオン性重合性界面活性剤3の重合性基13'を重合させることによって、図2に示すように、顔料粒子1がポリマー層60'で被覆されたマイクロカプセル化顔料100'が作製される。ここで、ポリマー層60'の表面はアニオン性基14'を有するので、マイクロカプセル化顔料100'は、水性溶媒に分散可能である。前記アニオン性重合性界面活性剤3の代わりに、親水性基としてアニオン性基を有する親水性モノマーを使用する場合も同様にしてマイクロカプセル化顔料を作製することができる。重合の際、必要に応じて、水性分散液中に、カチオン性重合性界面活性剤と、アニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマーとに対して共重合可能なコモノマーを存在させても良く、その場合は、ポリマー層が、カチオン性重合性界面活性剤と、アニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマーと、コモノマーとから共重合されるコポリマー層となり得る。

#### 【0027】

また、前述に加えて、前記した好適な製造方法において顔料粒子の起こり得る分散状態を上げる。図3は、親水性基としてアニオン性基14を表面に有する顔料粒子1が、水を主成分とする溶媒（以下、水性溶媒ともいう）に分散するとともに、カチオン性基11と疎水性基12と重合性基13とを有するカチオン性重合性界面活性剤2と、アニオン性基14'と疎水性基12'と重合性基13'とを有するアニオン性重合性界面活性剤3とに対して、共存している状態を示す図である。カチオン性重合性界面活性剤2は、そのカチオン性基11が顔料粒子1のアニオン性基14に向くように配置され、イオン性の強い結合で吸着する。そして、このカチオン性重合性界面活性剤2の疎水性基12と重合性基13に対しては、疎水性相互作用によって、アニオン性重合性界面活性剤3の疎水性基12'と重合性基13'が向き、他のアニオン性重合性界面活性剤3のアニオン性基14'は水性溶媒の存在する方向、すなわち顔料粒子1から離れる方向に向いている。

#### 【0028】

また、顔料粒子1の表面は、特定密度で化学結合されたアニオン性基14を有するとともに、アニオン性基14の間に疎水領域50を有しており、この疎水領域50には、例えば、カチオン性重合性界面活性剤2の疎水性基12と重合性基13とが向いている。そしてこのカチオン性重合性界面活性剤2のカチオン性基11には、アニオン性基14'が向くようにアニオン性重合性界面活性剤3が配置され、イオン性の強い結合で吸着する。このアニオン性重合性

界面活性剤3の疎水性基12'と重合性基13'には、疎水性相互作用によって、他のアニオン性重合性界面活性剤3の疎水性基12'と重合性基13'が向き、アニオン性重合性界面活性剤3のアニオン性基14'は水性溶媒の存在する方向、すなわち顔料粒子1から離れる方向に向いている。

#### 【0029】

このような水性分散液に例えば重合開始剤を添加するなどしてカチオン性重合性界面活性剤2の重合性基13ならびにアニオン性重合性界面活性剤3の重合性基13'を重合させることによって、図4に示すように、顔料粒子1がポリマー層60で被覆されたマイクロカプセル化顔料100が作製される。ここで、ポリマー層60の表面はアニオン性基14'を有するので、マイクロカプセル化顔料100は、水性溶媒に分散可能である。前記アニオン性重合性界面活性剤3の代わりに、親水性基としてアニオン性基を有する親水性モノマーを使用する場合も同様にしてマイクロカプセル化顔料を作製することができる。重合の際、必要に応じて、水性分散液中に、カチオン性重合性界面活性剤と、アニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマーとに対して共重合可能なコモノマーを存在させても良く、その場合は、ポリマー層が、カチオン性重合性界面活性剤と、アニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマーと、コモノマーとから共重合されるコポリマー層となり得る。

#### 【0030】

以上、図面を用いて分散状態を挙げたが、先ず、顔料粒子1が、その表面に親水性基としてアニオン性基を有することによって、水性溶媒に分散した状態となっている。水性溶媒中における顔料粒子1の分散は、表面に親水性基（アニオン性基）を有さない顔料粒子を分散剤によって分散させた場合と比較して高分散である。このようなアニオン性基を表面に有する顔料粒子がポリマーにより被覆されたマイクロカプセル化顔料によれば、図2及び図4に示すように、マイクロカプセル化顔料の表面のアニオン性基が水性溶媒の存在する方向に向いて規則正しく密に配向していることから、マイクロカプセル化顔料の水性溶媒に対する分散安定性を向上できる。そのため、本発明に係るマイクロカプセル化顔料をインクジェット記録用インクの着色剤とするとともに、インクの溶媒を水性溶媒とすれば、より多重量のマイクロカプセル化顔料をインク中に含有させても粘度の増加が起らずに低粘度を維持したまま、従来のマイクロカプセル化顔料インクより優れた分散安定性を付与できる。分散安定性に優れれば、マイクロカプセル化顔料が記録ヘッドのノズルを詰まらせる虞れが少なくなることから、吐出安定性も良好となる。すなわち、分散安定性および吐出安定性に優れると同時に、従来のマイクロカプセル化顔料インクと比較して着色剤の含有量（重量濃度）が向上したマイクロカプセル化顔料インクを作製できる。

また、本発明のマイクロカプセル化顔料は小粒径で、且つ、粒子表面の親水性基（特にアニオン性基）が水相側に向かって規則正しく密に配向していることから、普通紙のセルロース繊維上に最密充填されて良好なパッキング性を得ることができる。このため、本発明のマイクロカプセル化顔料の含有量（重量濃度）が高いマイクロカプセル化顔料インクを使用してインクジェット記録を行うことによって、画像の堅牢性に優れるだけでなく、彩度の低下を全く起こさずに印字濃度が高い記録物を得ることができる。

#### 【0031】

より具体的に考察すれば、本発明のマイクロカプセル化顔料においては、上述したように、アニオン性基が水性溶媒側に向かって規則正しく密に配向しているものと考えられるので、マイクロカプセル化顔料の間に、効果的な静電的な反発力が生じているものと考えられる。また、このような静電的な反発力に加えて、顔料粒子を被覆しているポリマーに起因する立体障害による効果（高分子効果）も、本発明のマイクロカプセル化顔料が水性媒体中で優れた分散安定性を有する一因となっているものと考えられる。

#### 【0032】

記録媒体を普通紙とした場合に画像の滲みの発生を抑制できる理由、また、画像の印字濃度の高い理由としては、マイクロカプセル化顔料の水性溶媒側に向かって規則正しく密に配向している顔料の親水性基の働きによるところが大きいものと考えられる。インクが

記録ヘッドから吐出されて普通紙上に着弾すると、インク溶媒は紙中に急速に浸透するが、従来の分散剤で分散された顔料粒子（顔料粒子を分散剤が覆っている）を用いた顔料インクでは顔料粒子が溶媒とともに紙の横方向や深部に移動して行き、普通紙表面のセルロース繊維上に吸着しにくく（この原因は、顔料表面の親水性基量が本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化顔料に比べて少ないことと、親水性基が規則正しく密に配向した状態でないことによるためと考えられる。）、そのため印字濃度が低く発色性が不十分である。

#### 【0033】

これに対して、本発明のマイクロカプセル化顔料は、表面に存在する親水性基（特にアニオン性基）が普通紙中に通常含まれるマグネシウム、カルシウム、アルミニウム等の各種の金属イオンと相互作用することによって凝集しやすく、また、普通紙のサイズ処理においてサイズ剤と共に用いられた普通紙中のカチオン性デンプンや、カチオン性高分子と、マイクロカプセル化顔料の親水性基（特にアニオン性基）とが相互作用することによって吸着あるいは凝集しやすく、また、マイクロカプセル化顔料の親水性基（特にアニオン性基）とセルロース繊維との相互作用によって普通紙のセルロース繊維上に吸着しやすい。よって、本発明のマイクロカプセル化顔料を着色剤とするインクが記録ヘッドから吐出されて普通紙上に着弾すると、着色剤が普通紙の着弾位置近傍に溜まりやすいので、高い画像濃度が得られるとともに滲みの発生も抑制される。また、本発明のマイクロカプセル化顔料は小粒径で、且つ、粒子表面の親水性基（特にアニオン性基）が水相側に向かって規則正しく密に配向していることから普通紙のセルロース繊維上に最密充填されて良好なパッキング性が得られるため、本発明のマイクロカプセル化顔料以外の顔料を着色剤として用いた一般の顔料インクにおいて起こりやすい彩度の低下が全く起こらない。

#### 【0034】

また、本発明に係るインクジェット記録用インクは、顔料がポリマーで被覆されているので、従来の表面処理顔料粒子を着色剤として用いたインクと比較して、記録媒体に対する定着性に優れ、その結果、記録物の耐擦過性を優れたものにできる。

#### 【0035】

次に、本発明に係るマイクロカプセル化顔料の構成成分について詳細に説明する。

#### 【0036】

親水性基を表面に有する顔料粒子は、顔料粒子の表面を親水性基付与剤によって処理することにより、好適に作製できる。よって、親水性基を表面に有する顔料粒子を構成する顔料としては、親水性基付与剤に溶解しない顔料であれば特に限定されない。このような観点から、特に、本発明のインクにおいて好ましい顔料としては、以下の無機顔料及び有機顔料を挙げることができる。

無機顔料としては、ファーンズブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャネルブラック等のカーボンブラック（C. 1. ピグメントブラック7）類、あるいは、酸化鉄顔料等を挙げることができる。有機顔料としては、アゾ顔料（アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、及びキレートアゾ顔料などを含む。）、多環式顔料（例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキササン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、又はキノフラノン顔料など）、染料キレート（例えば、塩基性染料型キレート又は酸性染料型キレートなど）、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、又はアニリンブラックなどを使用することができる。

#### 【0037】

更に詳しくは、ブラック用として使用される無機顔料として、以下のカーボンブラック、例えば、三菱化学製のNo. 2300、No. 900、MCF88、No. 33、No. 40、No. 45、No. 52、MA7、MA8、MA100、又はNo. 2200B等；コロンビア社製のRaven 5750、Raven 5250、Raven 5000、Raven 3500、Raven 1255、又はRaven 700等；キャボット社製のRegal 400R、Regal 330R、Regal 660R、Mogul L、Monarch 700、Monarch 800、Monarch 880、Mona



rch 900、Monarch 1000、Monarch 1100、Monarch 1300、又はMonarch 1400等；あるいは、デグッサ社製のColor Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW2V、Color Black FW18、Color Black FW200、Color Black S150、Color Black S160、Color Black S170、Printex 35、Printex U、Printex V、Printex 140U、Special Black 6、Special Black 5、Special Black 4A、又はSpecial Black 4等を使用することができる。

また、ブラック用の有機顔料としては、アニリンブラック(C. I. ピグメントブラック1)等の黒色有機顔料を用いることができる。

#### 【0038】

また、イエローインク用の有機顔料としては、C. I. ピグメントイエロー1(ハンザイエロー)、2, 3(ハンザイエロー10G)、4, 5(ハンザイエロー5G)、6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 16, 17, 24(フラバントロンイエロー)、34, 35, 37, 53, 55, 65, 73, 74, 75, 81, 83, 93, 94, 95, 97, 98, 99, 108(アントラピリミジンイエロー)、109, 110, 113, 117(銅錯塩顔料)、120, 124, 128, 129, 133(キノフタロン)、138, 139(イソインドリノン)、147, 151, 153(ニッケル錯体顔料)、154, 167, 172, 180などを挙げるすることができる。

#### 【0039】

更に、マゼンタインク用の有機顔料としては、C. I. ピグメントレッド1(パラレッド)、2, 3(トルイジンレッド)、4, 5(1TR Red)、6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 30, 31, 32, 37, 38(ピラズロンレッド)、40, 41, 42, 48(Ca), 48(Mn), 57(Ca), 57:1, 88(チオインジゴ)、112(ナフトールAS系)、114(ナフトールAS系)、122(ジメチルキナクリドン)、123, 144, 146, 149, 150, 166, 168(アントアントロンオレンジ)、170(ナフトールAS系)、171, 175, 176, 177, 178, 179(ベリレンマルーン)、184, 185, 187, 202, 209(ジクロロキナクリドン)、219, 224(ベリレン系)、245(ナフトールAS系)、又は、C. I. ピグメントバイオレット19(キナクリドン)、23(ジオキサジンバイオレット)、32, 33, 36, 38, 43, 50などを挙げるすることができる。

#### 【0040】

更にまた、シアンインク用の有機顔料としては、C. I. ピグメントブルー1, 2, 3, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:34, 15:4, 16(無金属フタロシアン)、18(アルカリブルートナー)、22, 25, 60(スレンブルー)、65(ビオラントロン)、66(インジゴ)、C. I. Vatブルー4, 60等を挙げるすることができる。

#### 【0041】

更にまた、マゼンタ、シアン又はイエローインク以外のカラーインクに用いる有機顔料として、

C. I. ピグメントグリーン7(フタロシアニングリーン)、10(グリーンゴールド)、36, 37；

C. I. ピグメントブラウン3, 5, 25, 26；あるいは

C. I. ピグメントオレンジ1, 2, 5, 7, 13, 14, 15, 16, 24, 34, 36, 38, 40, 43, 63等を用いることができる。

本発明に係るマクロカプセル化顔料においては、前記の顔料を1種で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

#### 【0042】

顔料粒子の表面を処理するための親水性基付与剤としては、先ず、硫黄を含有する処理

剤を好適に挙げることができる。

硫黄を含有する処理剤としては、硫酸、発煙硫酸、三酸化硫黄、クロロ硫酸、フルオロ硫酸、アミド硫酸、スルホン化ピリジン塩、スルファミン酸が挙げられ、中でも、三酸化硫黄、スルホン化ピリジン塩またはスルファミン酸等のスルホン化剤が好適である。これらを単独または2種以上を混合して用いることができる。(なお、“スルホン化剤”とは、スルホン酸( $-SO_3H$ )および/またはスルフィン酸( $-RSO_2H$ : Rは $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基、または、フェニル基およびその変性体)を付与するための処理剤である。)

#### 【0043】

また、前記三酸化硫黄を、三酸化硫黄と錯体を形成することのできる溶剤(N, N-ジメチルホルムアミドジオキサン、ピリジン、トリエチルアミン、トリメチルアミンのような塩基性溶剤、ニトロメタン、アセトニトリル等)と後述する溶剤1種以上との混合溶媒により、錯体化させることも有用である。

特に、三酸化硫黄自身では反応性が大きすぎて、顔料自身を分解または変質させたり、あるいは強酸による反応制御が困難な場合には、上記のように三酸化硫黄と第三アミンとの錯体を用いて顔料粒子の表面処理(この場合はスルホン化)を行うことが好ましい。

#### 【0044】

また、硫酸や発煙硫酸、クロロ硫酸、フルオロ硫酸などを単体で使用すると容易に顔料粒子が溶解し、一分子ごとに反応する様な強酸に対しては、反応を抑制する必要がある、後述する溶剤の種類や使用する量に関して留意する必要がある。

反応に用いられる溶剤は、硫黄を含む処理剤とは反応せず、また、上記した顔料が不溶性または難溶性となるようなものから選択され、スルホラン、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、キノリン、ヘキサメチルホスホリクトリアミド、クロロホルム、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタン、ニトロメタン、ニトロベンゼン、液体二酸化硫黄、二硫化炭素、トリクロロフルオロメタンなどが挙げられる。

#### 【0045】

硫黄を含む処理剤による処理は、顔料粒子を溶剤に分散させ、この分散液に硫黄を含む処理剤を添加し、 $60 \sim 200^\circ C$ に加熱、 $3 \sim 10$ 時間攪拌することにより行う。具体的には、予めハイスピードミキサー等で高速せん断分散し、あるいはビーズミルやジェットミル等で衝撃分散し、スラリー状(分散液)とする方法が好ましい。その後、穏やかな攪拌に移した後、硫黄を含む処理剤を添加し、親水性基を顔料粒子の表面に導入させる。この際、親水性基の導入量の決定には、反応条件と硫黄を含む処理剤の種類が大きく左右する。この後に加熱処理した後、顔料粒子のスラリーから、溶剤および残留する硫黄を含む処理剤は取り除かれる。除去は、水洗、限外濾過、逆浸透等の方法、遠心分離、濾過等を繰り返して行う。

#### 【0046】

さらに、前掲したスルホン酸( $-SO_3H$ )および/またはスルフィン酸( $-RSO_2H$ : Rは $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基、または、フェニル基およびその変性体)をアルカリ化合物で処理することによって、親水性基として、スルホン酸アニオン基( $-SO_3^-$ )及び/又はスルフィン酸アニオン基( $-RSO_2^-$ : Rは $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基又はフェニル基およびその変性体)を表面に有する顔料粒子とすることができる。本発明においては、この状態で好ましく用いられる。

#### 【0047】

アルカリ化合物としては、カチオンがアルカリ金属イオンまたは化学式( $R_1R_2R_3R_4N$ )<sup>+</sup>( $R_1, R_2, R_3$ および $R_4$ は同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、ヒドロキシアルキル基またはハロゲン化アルキル基を示す)で示される1価のイオンとなるアルカリ化合物が選択される。好ましくは、カチオンが、リチウムイオン( $Li^+$ )、カリウムイオン( $K^+$ )、ナトリウムイオン( $Na^+$ )、アンモニウムイオン( $NH_4^+$ )、および、トリエタノールアミンカチオン等のアルカノールアミンカチオンとなるアルカリ化合物である。

## 【0048】

アルカリ化合物のアニオンとしては、水酸化アニオンが好適に用いられ、その具体例としては、アンモニア、アルカノールアミン（モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、N，N－ブチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、プロパノールアミン、アミノメチルプロパノール、2－アミノイソプロパノール等）、一価のアルカリ金属の水酸化物（LiOH，NaOH，KOH）が例示できる。

## 【0049】

上記したアルカリ化合物の添加量としては、顔料粒子のスルホン酸基および／またはスルフィン酸基の中和当量以上が好ましい。さらに、アンモニア、アルカノールアミン等の揮発性のある添加剤については、概ね、中和当量の1.5倍以上の添加が好ましい。

## 【0050】

なお、操作は、アルカリ化合物中に上記スルホン酸基および／またはスルフィン酸基が表面に化学結合された顔料粒子を入れ、ペイントシェーカー等で振とうすることにより行うことができる。

## 【0051】

また、顔料粒子の表面を処理するための親水性基付与剤としては、カルボキシル化剤も好適に挙げることができる。ここで“カルボキシル化剤”とは、カルボン酸基（ $\text{—COOH}$ ）を付与するための処理剤である。

カルボキシル化剤としては、次亜塩素酸ナトリウムや次亜塩素酸カリウム等の次亜ハロゲン酸塩の様な酸化剤を使い、顔料粒子表面の一部結合（ $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{C}$ ）を切断し、酸化処理することによる。また前記の化学処理のほかにプラズマ処理等のような物理的酸化によりカルボン酸基を付与する場合もあるが、本発明では、水性媒体中での分散安定性を確保可能な処理方法であれば、各種手法の選択が可能である。さらに、例示のカルボン酸導入処理においては、量的には少ないがキノン基等が導入される場合もある。こうした場合であっても、マイクロカプセル化顔料の水性媒体中での分散安定性を確保可能であれば本発明の主旨に反しない。

## 【0052】

カルボキシル化剤による処理の一例を挙げると、顔料粒子を水性媒体中に予めハイスピードミキサー等で高速せん断分散し、あるいはビーズミルやジェットミル等で衝撃分散し、スラリー状（分散液）とする。次に、有効ハロゲン濃度で10～30%の次亜塩素酸ナトリウムのような次亜ハロゲン酸塩とを適量の水中で混合させ、60～80℃に加熱、5～10時間程度、好ましくは10時間以上攪拌することにより行う。この作業は、かなりの発熱を伴うため、安全上の注意が必要である。この後に表面処理された顔料粒子のスラリーから、溶剤および残留するカルボキシル化剤を加熱処理することで取り除く。また、必要によっては水洗、限外濾過、逆浸透等の方法、遠心分離、濾過等を繰り返して行うことで所望の水性分散体とすることが可能である。

## 【0053】

ここでも、カルボン酸基（ $\text{—COOH}$ ）を有する顔料粒子をアルカリ化合物で処理することによって、親水性基として、カルボン酸アニオン基（ $\text{—COO}^-$ ）を表面に有する顔料粒子とすることができる。本発明においては、この状態で好ましく用いられる。

アルカリ化合物の種類およびアルカリ化合物による処理方法は前述と同様である。

## 【0054】

次に、親水性基の顔料表面への好ましい導入量とその導入状態を調べるための手法について述べる。

まず、親水化をスルホン化剤によって行う場合、顔料粒子表面に導入された親水性基の導入量は、顔料粒子1g当たり0.01mmol当量以上であることが好ましい。親水性基の導入量が0.01mmol/g未満になると、水性溶媒中での顔料粒子のマイクロカプセル化工程において、顔料粒子の凝集物が発生し易くなり、マイクロカプセル化顔料の平均粒径が増大する傾向がある。マイクロカプセル化顔料の平均粒径が増大するにつれて、分散安定性および吐出安定性が優れるとともに画像の印字濃度を高くできるインクジェ

ット記録用インクは得にくくなる。

顔料粒子に対する親水性基の導入量の上限は、特に限定されないが、 $0.15 \text{ mmol/g}$ より大きくなると、親水性基導入量の増加に伴う顔料粒子の平均粒径に変化が認められなくなることがあるので、コストの点から、 $0.15 \text{ mmol/g}$ 以下であることが好ましい。

#### 【0055】

次に、カルボキシル化剤による顔料表面への親水性基の導入量について述べる。本発明で用いる表面処理手法では、カルボン酸基 ( $-\text{COOH}$ ) 及び／又はカルボン酸アニオン基 ( $-\text{COO}^-$ ) が顔料表面に導入されると考えられるが、直接的にこの導入量を求めることが出来ないため、本発明においてはその導入量を表面活性水素含有量で測定するものとする。詳細な測定方法は、後述する。

こうした方法によって得られる顔料への活性水素含有量は、 $1.0 \text{ mmol/g}$ 以上であることが好ましく、 $1.5 \text{ mmol/g}$ 以上であることがより好ましい。 $1.0 \text{ mmol/g}$ 以下では水分散性が悪くなり、マイクロカプセル化工程中で合一（粒子が自然に集まり、大粒径化すること）が起り易くなる。

#### 【0056】

以上、親水性基を表面に有する顔料粒子について詳述したが、上記方法により、親水性基を表面に有する顔料粒子の平均粒径を容易に  $150 \text{ nm}$ 以下とすることができる。特に、顔料や親水性基付与剤の種類、親水性基の導入量などを選択することにより平均粒径を  $20 \text{ nm} \sim 80 \text{ nm}$ とするのがより好ましく、これにより、分散安定性および吐出安定性が優れるとともに、画像の印字濃度を高くできるインクジェット記録用インクをより確実に作製できるマイクロカプセル化顔料を得ることができる。（本明細書において平均粒径の記述は、レーザ光散乱法の計測値によって述べている。）

#### 【0057】

親水性基を表面に有する顔料粒子は、引き続き、カチオン性基と疎水性基と重合性基とを有するカチオン性重合性界面活性剤から誘導された繰り返し構造単位と、アニオン性基と疎水性基と重合性基とを有するアニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマーから誘導された繰り返し構造単位とを有するポリマーによって被覆されることにより、本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化顔料とされる。このようなマイクロカプセル化顔料は、前述したように、アニオン性基を表面に有する顔料粒子の水性分散液にカチオン性重合性界面活性剤を加えて混合後、アニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマーを加え乳化後、重合開始剤を加えて乳化重合することにより好適に作製できる。

#### 【0058】

カチオン性重合性界面活性剤のカチオン性基としては、第一アミンカチオン、第二アミンカチオン、第三アミンカチオン、第四級アンモニウムカチオンなる群から選択されたカチオン性基が好ましい。第一アミンカチオンとしてはモノアルキルアンモニウムカチオン ( $\text{RNH}_3^+$ ) 等を、第二アミンカチオンとしてはジアルキルアンモニウムカチオン ( $\text{R}_2\text{NH}_2^+$ ) 等を、第三アミンカチオンとしてはトリアルキルアンモニウムカチオン ( $\text{R}_3\text{NH}^+$ ) 等を、第四級アンモニウムカチオンとしては ( $\text{R}_4\text{N}^+$ ) 等を挙げることができる。ここで、Rは、疎水性基及び重合性基であり、下記に示すものを挙げるができる。

前掲のカチオン性基の対アニオンとしては、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 等を挙げるができる。

疎水性基としては、アルキル基、アリアル基およびこれらが組み合わされた基からなる群から選択されることが好ましい。

重合性基としては、不飽和炭化水素基が好ましく、さらに詳しくは、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロペニル基、ビニリデン基、ビニレン基からなる群から選択されたものであることが好ましい。このなかでも特にアクリロイル基、メタクリロイル基が好ましい例として例示できる。

#### 【0059】



前記カチオン性重合性界面活性剤の具体的な例としては、特公平4-65824号公報に記載されているようなカチオン性のアリル酸誘導体などを挙げることができる。

【0060】

本発明において使用するカチオン性重合性界面活性剤としては、例えば、一般式  $R_{4-(1+m+n)}R^1R^2R^3N^+ \cdot X^-$  で表される化合物を挙げることができる（Rは重合性基であり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ はそれぞれアルキル基またはアリアル基であり、XはCl、BrまたはIであり、1、m、nはそれぞれ1または0である。）。ここで、前記重合性基としては、ラジカル重合可能な不飽和炭化水素基を有する炭化水素基を好適に例示でき、より具体的には、アリル基、アクリル基、メタクリロイル基、ビニル基、プロペニル基、ビニリデン基、ビニレン基等を挙げることができる。

【0061】

カチオン性重合性界面活性剤の具体例としては、メタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド、メタクリル酸ジメチルアミノエチルベンジルクロライド、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド、2-ヒドロキシ-3-メタクリロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド等を挙げることができる。

【0062】

前記のカチオン性重合性界面活性剤としては、市販品を用いることもできる。例えば、アクリエステルDMC（三菱レイヨン（株））、アクリエステルDML60（三菱レイヨン（株））、C-1615（第一工業製薬（株））などを挙げることができる。

【0063】

以上に例示したカチオン性重合性界面活性剤は、単独で、又は2種以上の混合物として使用することができる。

【0064】

カチオン性重合性界面活性剤の添加量は、アニオン性基を表面に有する顔料の使用量に対するアニオン性基の総モル数（＝使用した顔料の重量（g）×顔料表面のアニオン性基（mol/g））に対して、0.5～2倍モルの範囲が好ましく、より好ましくは、0.8～1.2倍モルの範囲である。0.5倍モル以上の添加量とすることによって、親水性基としてアニオン性基を有する顔料粒子にイオンの強く結合し、容易にカプセル化が可能となる。2倍モル以下の添加量とすることで、顔料粒子に未吸着のカチオン性重合性界面活性剤の発生を少なくすることができ、顔料粒子を芯物質として持たないポリマー粒子（ポリマーのみからなる粒子）の発生を防止することができる。

【0065】

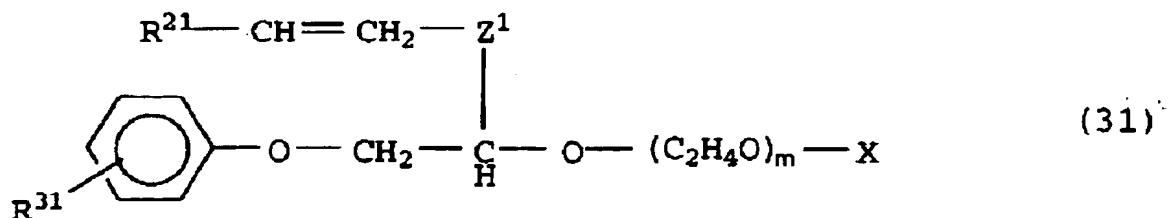
前記アニオン性重合性界面活性剤の具体的な例としては、特公昭49-46291号公報、特公平1-24142号公報、又は特開昭62-104802号公報に記載されているようなアニオン性のアリル誘導体、特開昭62-221431号公報に記載されているようなアニオン性のプロペニル誘導体、特開昭62-34947号公報又は特開昭55-11525号公報に記載されているようなアニオン性のアクリル酸誘導体、特公昭46-34898号公報又は特開昭51-30284号公報に記載されているようなアニオン性のイタコン酸誘導体などを挙げることができる。

【0066】

本発明において使用するアニオン性重合性界面活性剤としては、例えば、一般式（31）：

【0067】

## 【化3】



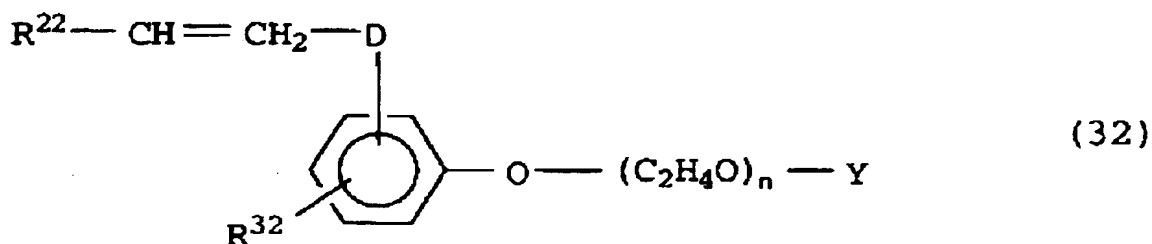
## 【0068】

[式中、 $R^{21}$  及び  $R^{31}$  は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1 ～ 12 の炭化水素基であり、 $Z^1$  は、炭素-炭素単結合又は式  $-CH_2-O-CH_2-$  で表される基であり、 $m$  は 2 ～ 20 の整数であり、 $X$  は式  $-SO_3M^1$  で表される基であり、 $M^1$  はアルカリ金属、アンモニウム塩、又はアルカノールアミンである]

で表される化合物、又は式 (32) :

## 【0069】

## 【化4】



[式中、 $R^{22}$  及び  $R^{32}$  は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1 ～ 12 の炭化水素基であり、 $D$  は、炭素-炭素単結合又は式  $-CH_2-O-CH_2-$  で表される基であり、 $n$  は 2 ～ 20 の整数であり、 $Y$  は式  $-SO_3M^2$  で表される基であり、 $M^2$  はアルカリ金属、アンモニウム塩、又はアルカノールアミンである]

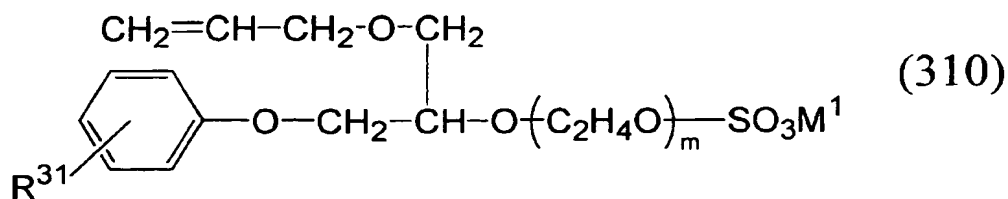
で表される化合物が好ましい。

## 【0070】

前記式 (31) で表される重合性界面活性剤は、特開平 5-320276 号公報、又は特開平 10-316909 号公報に記載されている。式 (31) における  $R^{21}$  の種類と  $x$  の値を適宜調整することによって、顔料粒子表面の親水性又は疎水性の度合いに対応させることが可能である。式 (31) で表される好ましい重合性界面活性剤としては、下記の式 (310) で表される化合物を挙げることができ、具体的には、下記の式 (31a) ～ (31d) で表される化合物を挙げることができる。

## 【0071】

## 【化5】

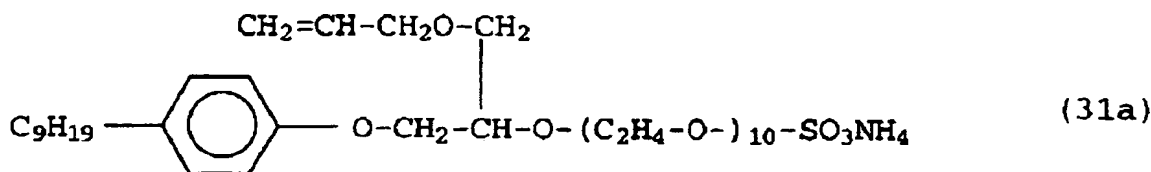


## 【0072】

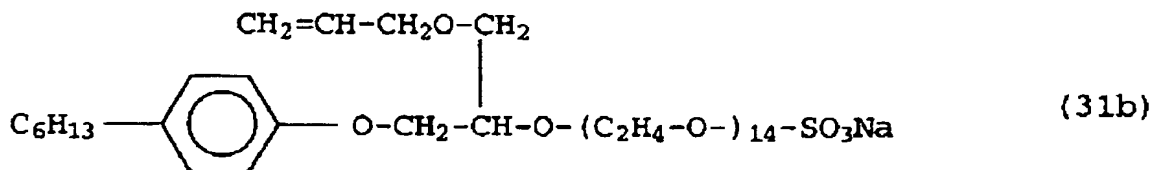
[式中、 $R^{31}$ ,  $m$ ,  $M^1$ は式(31)で表される化合物と同様]

【0073】

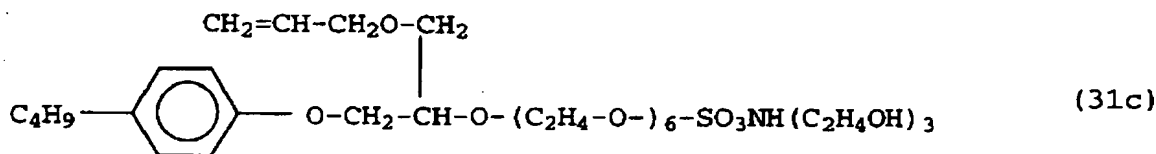
【化6】



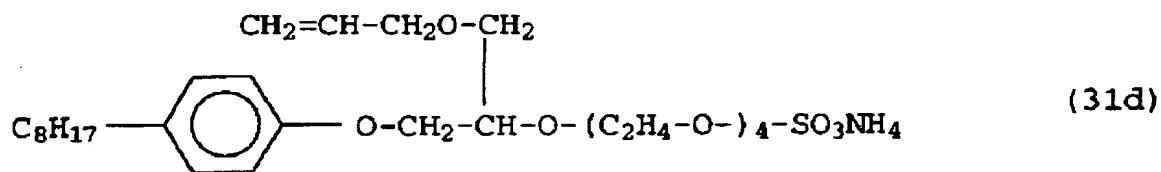
【化7】



【化8】



【化9】



【0074】

前記のアニオン性重合性界面活性剤としては、市販品を用いることもできる。例えば、第一工業製薬株式会社のアクアロンHSシリーズ（アクアロンHS-05、HS-10、HS-20、HS-1025）、あるいは、旭電化工業株式会社のアデカリアソープSE-10N、SE-20Nなどを挙げることができる。

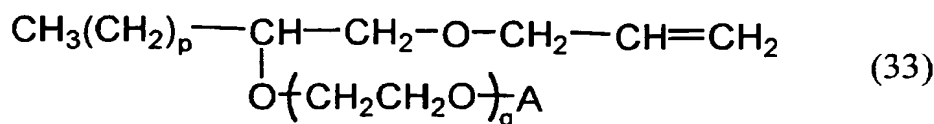
旭電化工業株式会社のアデカリアソープSE-10Nは、式(310)で表される化合物において、 $M^1$ が $\text{NH}_4$ 、 $R^{31}$ が $\text{C}_9\text{H}_{19}$ 、 $m=10$ とされた化合物である。旭電化工業株式会社のアデカリアソープSE-20Nは、式(310)で表される化合物において、 $M^1$ が $\text{NH}_4$ 、 $R^{31}$ が $\text{C}_9\text{H}_{19}$ 、 $m=20$ とされた化合物である。

【0075】

また、本発明において使用するアニオン性重合性界面活性剤としては、例えば、一般式(33)：

【0076】

【化10】

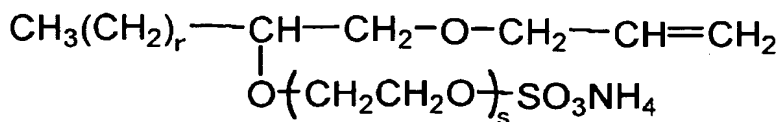


[式中、 $p$ は9又は11であり、 $q$ は2～20の整数であり、 $A$ は $-\text{SO}_3\text{M}^3$ で表わされる基であり、 $\text{M}^3$ はアルカリ金属、アンモニウム塩又はアルカノールアミンである]  
で表される化合物が好ましい。式(33)で表される好ましいアニオン性重合性界面活性

剤としては、以下の化合物を挙げることができる。

【0077】

【化11】



[式中、rは9又は11、sは5又は10]

【0078】

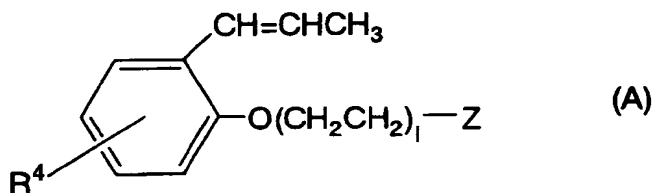
前記のアニオン性重合性界面活性剤としては、市販品を用いることもできる。例えば、第一工業製薬株式会社のアクアロンKHシリーズ（アクアロンKH-5、アクアロンKH-10）などを挙げることができる。アクアロンKH-5は、上記式で示される化合物において、rが9、sが5とされた化合物と、rが11、sが5とされた化合物との混合物である。アクアロンKH-10は、上記式で示される化合物において、rが9、sが10とされた化合物と、rが11、sが10とされた化合物との混合物である。

【0079】

また、アニオン性重合性界面活性剤としては、下記の式（A）で表される化合物も好ましい。

【0080】

【化12】



Z; -SO<sub>3</sub>M<sup>4</sup>

[上式中、R<sup>4</sup>は水素原子または炭素数1から12の炭化水素基を表し、lは2～20の数を表し、M<sup>4</sup>はアルカリ金属、アンモニウム塩、またはアルカノールアミンを表す。]

【0081】

以上に例示したアニオン性重合性界面活性剤は、単独で、又は2種以上の混合物として使用することができる。

【0082】

アニオン性重合性界面活性剤の添加量は、カチオン性重合性界面活性剤に対して、1倍～10倍モル程度の範囲が好ましく、より好ましくは1.0倍モル～5倍モル程度の範囲である。1倍モル以上の添加量とすることにより、カプセル化粒子の分散性及び分散安定性が優れたものとなり、吐出安定性も優れたものとなる。さらには紙繊維への吸着性が向上し、印刷濃度、発色性に優れたものとなる。10倍モル以下の添加量とすることでカプセル化に寄与しないアニオン性重合性界面活性剤の発生を抑制し、そしてカプセル粒子以外に芯物質が存在しないポリマー粒子が発生することを防止できる。

【0083】

前記アニオン性重合性界面活性剤のアニオン性基は、マイクロカプセル化後、カプセル表面に水相側に配向して存在するものと考えられる。これによって、カプセル化粒子の水相中での分散性及び分散安定性が優れたものとなる。また、上記のアニオン性基は、普通紙中に通常含まれるマグネシウム、カルシウム、アルミニウム等の各種の金属イオンやカチオン性デンプンやカチオン性高分子や、セルロース繊維と相互作用しやすい。かかるマイクロカプセル化顔料を着色剤とするインクジェット記録用インクを普通紙に対して吐出させれば、着色剤が普通紙の着弾位置近傍に溜まりやすいので、より確実に、画像濃度が



得られるとともに、滲みの発生も抑制できる。

#### 【0084】

本発明において使用できるアニオン性基を有する親水性モノマーとしては、その構造中に親水性基としてのアニオン性基と重合性基とを少なくとも有するもので、親水性基がスルホン酸基、スルフィン酸基、カルボキシル基、カルボニル基およびこれらの塩の群から選択されたものを好適に例示できる。

重合性基としては、ラジカル重合が可能な不飽和炭化水素基であって、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロペニル基、ビニリデン基、ビニレン基からなる群から選択されるのが好ましい。

#### 【0085】

スルホン酸基、スルフィン酸基、カルボキシル基、カルボニル基およびこれらの塩等のアニオン性基は、カプセル表面に水相側に配向して存在するものと考えられ、これによってカプセル化粒子の水相中での分散性及び分散安定性が優れたものとなる。また、上記のアニオン性基は、普通紙中に通常含まれるマグネシウム、カルシウム、アルミニウム等の各種の金属イオンや、カチオン性デンプンやカチオン性高分子や、セルロース繊維と相互作用しやすい。親水性基としてアニオン性基を有する重合性モノマーを使用してマイクロカプセル化顔料を作製し、このようなマイクロカプセル化顔料を着色剤とするインクジェット記録用インクを普通紙に対して吐出させれば、着色剤が普通紙の着弾位置近傍に溜まりやすいので、より確実に、画像濃度が得られるとともに滲みの発生も抑制できる。

アニオン性基を有する親水性モノマーの好ましい具体例としては、例えば、メタクリル酸、アクリル酸、リン酸基含有（メタ）アクリレート、ビニルスルホン酸ナトリウム、2-スルホエチルメタクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、などを挙げることができる。

#### 【0086】

アニオン性基を有する親水性基モノマーの添加量は、カチオン性重合性界面活性剤に対して、1倍モル～10倍モル程度の範囲が好ましく、より好ましくは、1.0倍モル～5倍モル程度の範囲である。1倍モル以上の添加量とすることにより、カプセル化粒子の分散性及び分散安定性が優れたものとなり、吐出安定性も優れたものとなる。10倍モル以下の添加量とすることでカプセル化に寄与しない親水性モノマーの発生を抑制し、そしてカプセル粒子以外に芯物質が存在しないポリマー粒子が発生することを防止できる。

#### 【0087】

アニオン性重合性界面活性剤とアニオン性基を有する親水性基モノマーとを併用する場合においては、その添加量の総和がカチオン性重合性界面活性剤に対して、1倍モル～10倍モル程度の範囲が好ましく、より好ましくは、1.0倍モル～5倍モル程度の範囲である。前述したように、1倍モル以上の添加量とすることにより、カプセル化粒子の分散性及び分散安定性が優れたものとなる。10倍モル以下の添加量とすることでカプセル化に寄与しない親水性モノマーの発生を抑制し、そしてカプセル化粒子以外に芯物質が存在しないポリマー粒子の発生を防止することができる。

#### 【0088】

本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化顔料は、より具体的には、以下の手順によって好適に製造される。

(1) アニオン性基を表面に有する顔料が水に分散された分散液に、カチオン性重合性界面活性剤を加える。ここでは、カチオン性重合性界面活性剤のカチオン性基が、アニオン性基を表面に有する顔料のアニオン性基に吸着してイオンの結合し、固定化される。

(2) カチオン性重合性界面活性剤に対して共重合可能なコモノマー、より具体的には、アニオン性基と疎水性基と重合性基とを有するアニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマーと、重合開始剤とを加え、乳化重合する。

このような手順により、カチオン性重合性界面活性剤から誘導された繰り返し構造単位と、アニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマーから誘導された繰り返し構造単位とを有するポリマーで被覆されたマイクロカプセル化顔料を好

適に製造できる。

#### 【0089】

さらに、特に、記録物の定着性や耐擦過性、耐溶剤性を制御したり、インクの保存安定性を制御する目的で、他のモノマーを添加してもよい。

他のモノマーとしては、親水性モノマー（前記アニオン性基を有する親水性モノマー以外の親水性モノマー）及び／又は疎水性モノマーを挙げることができる。

特に、記録物の定着性や耐擦過性は、本発明に係るマイクロカプセル化顔料の顔料粒子を被覆している共重合体（コポリマー）のガラス転移点（ $T_g$ ）を制御することによって可能である。

室温において、本発明のマイクロカプセル化顔料を用いたインクで普通紙やインクジェット記録用専用メディア等の記録媒体に印字すると、本発明のマイクロカプセル化顔料粒子の周囲にある水媒体（水および／または水溶性有機溶媒からなる）が、普通紙やインクジェット記録用専用メディア等の記録媒体中に浸透して、マイクロカプセル化顔料粒子の近傍から除去されることでマイクロカプセル化顔料粒子同士が近接する。その際に、このマイクロカプセル化顔料の顔料粒子を被覆している共重合体（コポリマー）のガラス転移点（ $T_g$ ）が室温以下の場合には、マイクロカプセル化顔料粒子間の間隙に生じる毛細管圧によって、マイクロカプセル化顔料の顔料粒子を被覆している共重合体（コポリマー）が融着して顔料を内部に包み込んだ（カプセル化した）状態で成膜するため、画像の定着性や耐擦性を特に良好にできる。また、本発明のマイクロカプセル化顔料を用いたインクをインクジェット記録用専用メディア、特にインクジェット用光沢メディア上に印字した場合には、本発明のマイクロカプセル化顔料が小粒径で、且つ、粒子表面の親水性基（特にアニオン性基）が水相側に向かって規則正しく密に配向していることから、マイクロカプセル化顔料が光沢メディア上に最密に充填されて良好なパッキング性が得られることと前記の成膜性によって良好な光沢が得られる。

#### 【0090】

一般に、高分子固体、特に無定形高分子固体において、温度を低温から高温へ上げていくと、わずかな変形に非常に大きな力の要る状態（ガラス状態）から小さな力で大きな変形が起こる状態へと急変する現象が起こるが、この現象の起こる温度をガラス転移点（またはガラス転移温度）という。一般には、熱走査型熱量計（Differential scanning calorimeter）による昇温測定によって得られた示差熱曲線において、吸熱ピークの底部から吸熱の開始点に向かって接線を引いたときのベースラインとの交点の温度をガラス転移点とする。

また、ガラス転移点では弾性率、比熱、屈折率などの他の物性も急激に変化することが知られており、これらの物性を測定することによってもガラス転移点が決定されることが知られている。本発明においては、熱走査型熱量計（DSC）による昇温測定によって得られたガラス転移点を用いた。

本発明のマイクロカプセル化顔料を用いたインクで普通紙やインクジェット記録用専用メディア等の記録媒体に印字した際に、本発明のマイクロカプセル化顔料が室温でより好ましく成膜するためには、マイクロカプセル化顔料の顔料粒子を被覆している共重合体（コポリマー）のガラス転移点（ $T_g$ ）は、好ましくは $30^{\circ}\text{C}$ 以下、より好ましくは $15^{\circ}\text{C}$ 以下、さらに好ましくは $10^{\circ}\text{C}$ 以下である。したがって、マイクロカプセル化顔料の顔料粒子を被覆している共重合体（コポリマー）は、ガラス転移点が $30^{\circ}\text{C}$ 以下になるように設計されることが好ましく、より好ましくは $15^{\circ}\text{C}$ 以下、さらに好ましくは $10^{\circ}\text{C}$ 以下に設計されるのが好ましい。ただし、ガラス転移点が $-20^{\circ}\text{C}$ より低いと耐溶剤性が低下する傾向となる。

#### 【0091】

係る共重合体（コポリマー）のガラス転移点は、使用する疎水性モノマーの種類と組成比を適宜選択することにより上記の範囲内とすることができる。マイクロカプセル化顔料の顔料粒子を被覆している共重合体（コポリマー）のガラス転移点（ $T_g$ ）にあわせて、その温度以上で印刷物を加熱することが可能である場合は、ガラス転移点が加熱温度以下

であれば成膜が可能であることから、ガラス転移温度は30℃を越えても構わないが、この場合には、加熱機構をインクジェット記録装置に付帯させる等の必要があり、装置のコストアップ等の問題が生じるので、ガラス転移点は30℃以下にすることが好ましい。

#### 【0092】

アニオン性基を有する親水性モノマー以外の親水性モノマーとしては、親水性基として水酸基、エチレンオキシド基、アミド基、アミノ基を有するものが挙げられる。これらの親水性基は、アニオン性基と共にカプセル表面で水相側に配向して存在すると考えられ、紙のセルロース繊維のOH基と水素結合を形成しやすいことから、これらの親水性基を持つ親水性モノマーを併用して得たマイクロカプセル化顔料を着色剤とするインクジェット記録用インクを普通紙に対して吐出させた場合、着色剤が普通紙のセルロース繊維上にさらに吸着しやすくなり、着弾位置近傍で且つ紙表面近傍に留まりやすくなるので、さらに画像濃度が得られるとともに滲みの発生も抑制できる。

#### 【0093】

アニオン性基を有する親水性モノマー以外の親水性モノマーとしては、OH基を有する2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート等、エチレンオキシド基を有するエチルジエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート等、アミド基を有するアクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド等、アミノ基を含むN-メチルアミノエチルメタクリレート、N-メチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート等のアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルアミノエステル類；N-(2-ジメチルアミノエチル)アクリルアミド、N-(2-ジメチルアミノエチル)メタクリルアミド、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、等のアルキルアミノ基を有する不飽和アミド類等と、ビニルピリジン等のモノビニルピリジン類、ジメチルアミノエチルビニルエーテルなどのアルキルアミノ基を有するビニルエーテル類；ビニルイミダゾール等、N-ビニル-2-ピロリドン、などを挙げることができる。

#### 【0094】

記録物の定着性や耐擦過性、耐水性、耐溶剤性等の要求特性を満足するには、疎水性モノマーを好適に使用することができる。すなわち、本発明に係るマイクロカプセル化顔料は、アニオン性基を表面に有する顔料粒子が、カチオン性基と疎水性基と重合性基とを有するカチオン性重合性界面活性剤から誘導された繰り返し構造単位と、アニオン性基と疎水性基と重合性基とを有するアニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマーから誘導された繰り返し構造単位に加え、疎水性モノマーから誘導された繰り返し構造単位をさらに有していても良い。

#### 【0095】

疎水性モノマーとしては、その構造中に疎水性基と重合性基とを少なくとも有するもので、疎水性基が脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基の群から選択されたものを例示できる。脂肪族炭化水素基としてはメチル基、エチル基、プロピル基等を、脂環式炭化水素基としてはシクロヘキシル基、ジシクロペンテニル基、ジシクロペンタニル基、イソボルニル基等を、芳香族炭化水素基としてはベンジル基、フェニル基、ナフチル基等を挙げることができる。

重合性基としては、ラジカル重合が可能な不飽和炭化水素基であって、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロペニル基、ビニリデン基、ビニレン基からなる群から選択されるのが好ましい。

#### 【0096】

疎水性モノマーの具体例としては、スチレンおよびメチルスチレン、ジメチルスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ブロムスチレン、p-クロルメチルスチレン、ジビニルベンゼン等のスチレン誘導體；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、ブトキシエチルアクリレート、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フェニル、

フェノキシエチルアクリレート、アクリル酸シクロヘキシル、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、イソボルニルアクリレート等の単官能アクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、2-エチルヘキシルメタクリレート、ブトキシメチルメタクリレート、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、フェノキシエチルメタクリレート、メタクリル酸シクロヘキシル、ジシクロペンタニルメタクリレート、ジシクロペンテニルメタクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、イソボルニルメタクリレート等の単官能メタクリル酸エステル類；アリルベンゼン、アリル3-シクロヘキサンプロピオネート、1-アリル-3,4-ジメトキシベンゼン、アリルフェノキシアセテート、アリルフェニルアセテート、アリルシクロヘキサン、多価カルボン酸アリル等のアリル化合物；フマル酸、マレイン酸、イタコン酸のエステル類；N-置換マレイミド、環状オレフィンなどのラジカル重合性基を有するモノマーが挙げられる。

#### 【0097】

疎水性モノマーは、上記の要求特性を満足させるものが適宜、選択され、その添加量は任意に決定される。

#### 【0098】

また、顔料粒子を被覆するポリマーは、さらに、架橋性モノマーから誘導された繰り返し構造単位を有することも好ましい。

架橋性モノマーから誘導された繰り返し構造単位を有することにより、ポリマー中に架橋構造が形成され、耐溶剤性（インクジェット記録用インクに含有される溶媒が顔料を被覆するポリマーの内部に浸入しにくい特性）を向上させることができる。

溶剤が顔料粒子を被覆するポリマーの内部に浸透すると、ポリマーが膨潤や変形等を起こし、水性媒体側に向く顔料粒子のアニオン性基の配向状態が乱されるなどしてマイクロカプセル化顔料の分散安定性等が低下することがある。このような場合においては、顔料粒子を被覆するポリマーに架橋構造を形成することによって、マイクロカプセル化顔料の耐溶剤性が向上し、水溶性有機溶媒が共存するインク組成物において、より分散安定性に優れたものとなる。

#### 【0099】

本発明において使用できる架橋性モノマーとしては、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロペニル基、ビニリデン基、ビニレン基から選ばれる1種以上の不飽和炭化水素基を2個以上有する化合物を有するもので、例えば、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、アリルアクリレート、ビス（アクリロキシエチル）ヒドロキシエチルイソシアヌレート、ビス（アクリロキシネオペンチルグリコール）アジペート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2-ヒドロキシー-1,3-ジアクリロキシプロパン、2,2-ビス〔4-（アクリロキシ）フェニル〕プロパン、2,2-ビス〔4-（アクリロキシエトキシ）フェニル〕プロパン、2,2-ビス〔4-（アクリロキシエトキシ・ジエトキシ）フェニル〕プロパン、2,2-ビス〔4-（アクリロキシエトキシ・ポリエトキシ）フェニル〕プロパン、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、ジシクロペンタニルジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ジトリメチロールプロパントetraアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、テトラプロモビスフェノールAジアクリレート、トリグリセロールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレー

ト、ポリエチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、2-ヒドロキシ-1, 3-ジメタクリロキシプロパン、2, 2-ビス〔4-(メタクリロキシ)フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-(メタクリロキシエトキシ)フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-(メタクリロキシエトキシジエトキシ)フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-(メタクリロキシエトキシポリエトキシ)フェニル〕プロパン、テトラブロモビスフェノールAジメタクリレート、ジシクロペンタニルジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、グリセロールジメタクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタメタクリレート、ジトリメチロールプロパントトラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、トリグリセロールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリス(メタクリロキシエチル)イソシアヌレート、アリルメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ジアリルテレフタレート、ジアリルイソフタレート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート等が挙げられる。

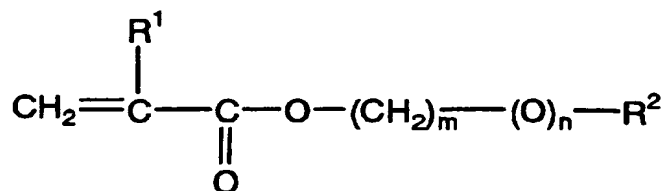
【0100】

また、顔料粒子を被覆するポリマーは、さらに下記一般式(1)で表されるモノマーから誘導された繰り返し構造単位を有することが好ましい。

【0101】

【化13】

一般式(1)



【0102】

[ただし、 $\text{R}^1$ は水素原子又はメチル基を表す。 $\text{R}^2$ はt-ブチル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、又はヘテロ環基を表す。 $m$ は0~3、 $n$ は0又は1の整数を表す。]

【0103】

ポリマー中に一般式(1)で表されるモノマー由来の"嵩高い"基である前記 $\text{R}^2$ 基によって、ポリマーの分子のたわみやすさが減り、すなわち、分子の運動性が拘束されるため、ポリマーの機械的強度や耐熱性が向上し、該ポリマーで被覆された本態様のマイクロカプセル化顔料を用いたインクによる印刷物は優れた耐擦性と耐久性を具備したものとすることができる。また、"嵩高い"基である前記 $\text{R}^2$ 基がポリマー中に存在することによって、有機溶媒のポリマー内部への浸透を抑制できるために、本態様のマイクロカプセル化顔料は耐溶剤性に優れたものとなり、水溶性有機溶媒が共存するインク組成物において、より安定した吐出性、分散性、長期保存性を得ることができる。

【0104】

上記一般式(1)において、 $\text{R}^2$ が示す脂環式炭化水素基としては、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、イソボルニル基、ジシクロペンタニル基、ジシクロペンテニル基、アダマンタン基、テトラヒドロフラン基、等が挙げられる。

【0105】

前記したように、架橋性モノマーから誘導された繰り返し構造単位を有するポリマーや一般式(1)で表されるモノマーから誘導された繰り返し構造単位を有するポリマーは、

T<sub>g</sub>が高く、機械的強度、耐熱性、耐溶剤性に優れるという利点がある。

しかしながら、このようなポリマーで被覆されたマイクロカプセル化顔料は、ポリマーの可塑性が不十分となって、記録媒体と密着しにくい状態となりやすく、その結果マイクロカプセル顔料の記録媒体への定着性・耐擦性が低下する場合がある。

【0106】

一方、前述した疎水性モノマーの中で長鎖アルキル基を有するモノマーから誘導された繰り返し構造単位を有するポリマーは柔軟性を有することから、架橋性モノマーから誘導された繰り返し構造単位および／または一般式(1)で表されるモノマーから誘導された繰り返し構造単位と長鎖アルキル基を有するモノマーから誘導された繰り返し構造単位の比率を調整することによって、可塑性が損なわれない程度で機械的強度と耐溶剤性を有するポリマーとすることができる。このようなポリマーで被覆されたマイクロカプセル化顔料は、記録媒体と密着しやすく、定着性に優れたものであると共に、耐溶剤性にも優れたものとなる。したがって、このマイクロカプセル化顔料を用いたインクは、水溶性有機溶媒が共存するインク組成物においても優れた吐出性安定性、分散安定性、長期保存性を得ることができる。また、このマイクロカプセル化顔料を用いたインクによって得られた印刷物は、定着性が良く、耐擦性や耐久性ならびに耐溶剤性に優れたものとすることができる。

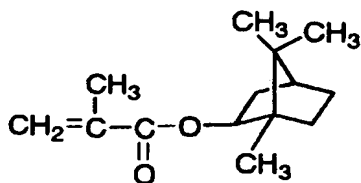
【0107】

また、上記一般式(1)で表されるモノマーの具体例としては、以下のものが挙げられる。

【0108】

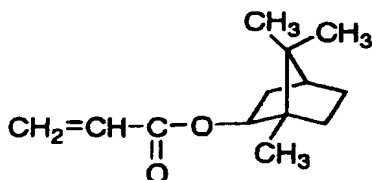
## 【化 14】

## イソボニルメタクリレート



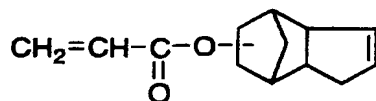
耐候性  
Homopolymer Tg 155°C  
(180°C)

## イソボニルアクリレート



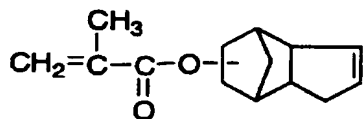
耐候性  
Homopolymer Tg 94°C

## ジシクロペンテニルアクリレート



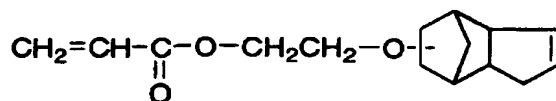
アクリル樹脂への密着性付与  
Homopolymer Tg 120°C

## ジシクロペンテニルメタクリレート



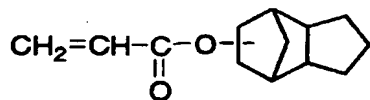
耐薬品性

## ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート



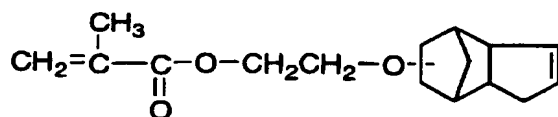
密着性付与

## ジシクロペンタニルアクリレート



低吸湿性  
耐候性  
Homopolymer Tg 120°C

## ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート

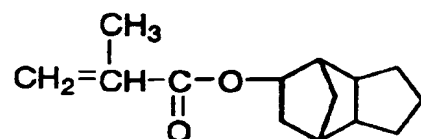


耐薬品性

【0109】

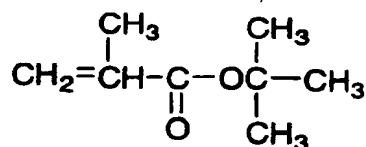
## 【化15】

## ジシクロペンタニルメタクリレート

低吸湿性  
耐候性

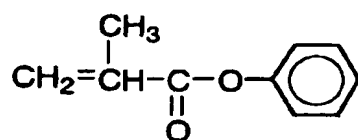
Homopolymer Tg 175°C

## t-ブチルメタクリレート



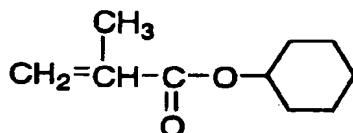
Homopolymer Tg 107°C

## ベンジルメタクリレート



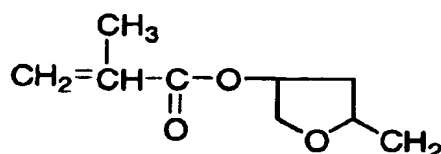
Homopolymer Tg 54°C

## シクロヘキシルメタクリレート



Homopolymer Tg 66°C

## テトラヒドロフルフリルメタクリレート



Homopolymer Tg 60°C

## 【0110】

カチオン性重合性界面活性剤と、アニオン性重合界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマーとの共重合、これらに加えて疎水性モノマー、架橋性モノマー、または上記一般式(1)で表されるモノマーとの共重合は、重合開始剤の添加によって開始されるのが好ましく、このような重合開始剤としては、水溶性の重合開始剤が好ましく、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、2,2-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩、または4,4-アゾビス(4-シアノ吉草酸)な



どが挙げられる。

#### 【0111】

そして、本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化顔料の製造は、親水性基としてアニオン性基を表面に有する顔料粒子の水性分散液に、前記カチオン性重合性界面活性剤を加え、必要に応じて、水もしくは水と水性溶媒を加えて混合し、超音波を所定時間照射した後、アニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマー（これらの他に、上記の疎水性モノマー、架橋性モノマー、一般式（1）で表されるモノマーを加えることもできる。）と必要に応じて水を加えて再び超音波を所定時間照射して分散し、超音波照射と攪拌を行いながら、所定の温度（重合開始剤の活性化する温度）まで昇温して、重合開始剤を加えて重合開始剤を活性化させて乳化重合することによって好適に実施することができる。

上記疎水性モノマーを使用する場合、より具体的には、前記アニオン性基を表面に有する顔料粒子の水性分散液にカチオン性基と疎水性基と重合性基とを有するカチオン性重合性界面活性剤を加えて混合し超音波を照射して処理する工程と、疎水性モノマーを加えて混合する工程と、アニオン性基と疎水性基と重合性基とを有するアニオン性重合性界面活性剤及び／又は前記アニオン性基を有する親水性モノマーを加えて混合し超音波を照射して処理する工程と、重合開始剤を加えて乳化重合する工程とからなり、前記工程順に実施することによってより好適に製造することができる。

#### 【0112】

上記架橋性モノマーおよび／または前記一般式（1）で表されるモノマーとを使用する場合、より具体的には、前記アニオン性基を表面に有する顔料粒子の水性分散液にカチオン性基と疎水性基と重合性基とを有するカチオン性重合性界面活性剤を加えて混合し超音波を照射して処理する工程と、架橋性モノマーおよび／または前記一般式（1）で表されるモノマーを加えて混合する工程と、アニオン性基と疎水性基と重合性基とを有するアニオン性重合性界面活性剤及び／又は前記アニオン性基を有する親水性モノマーを加えて混合し超音波を照射して処理する工程と、重合開始剤を加えて乳化重合する工程とからなり、前記工程順に実施することによってより好適に製造することができる。

さらに、上記架橋性モノマーおよび／または前記一般式（1）で表されるモノマーとを使用する場合、より具体的には、前記アニオン性基を表面に有する顔料粒子の水性分散液にカチオン性基と疎水性基と重合性基とを有するカチオン性重合性界面活性剤を加えて混合し超音波を照射して処理する工程と、架橋性モノマーおよび／または前記一般式（1）で表されるモノマーと長鎖アルキル基を有するモノマーを加えて混合する工程と、アニオン性基と疎水性基と重合性基とを有するアニオン性重合性界面活性剤及び／又は前記アニオン性基を有する親水性モノマーを加えて混合し超音波を照射して処理する工程と、重合開始剤を加えて乳化重合する工程とからなり、前記工程順に実施することによってより好適に製造することができる。

#### 【0113】

本発明に係る乳化重合法によれば、まず、アニオン性基を表面に有する顔料粒子表面の親水性基（特に、アニオン性基）にカチオン性重合性界面活性剤を吸着させ、次いで疎水性モノマーを加え、さらにアニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマーを加え超音波を照射して処理することで、顔料粒子の周囲に存在する重合性界面活性剤やモノマーの配置形態が極めて高度に制御され、最外郭では水相に向かってアニオン性基が配向した状態が形成される。そして、乳化重合によって、この高度に制御された形態のまま、モノマーがポリマーに転化されて、本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化顔料が得られる。上記の方法によれば、副生成物である水溶性のオリゴマーやポリマーの生成を減少させることができる。これによって、得られたマイクロカプセル化顔料の分散液の粘度を低下でき、限外濾過等の精製工程をより容易にすることができ、係るマイクロカプセル化顔料を用いたインクは、分散安定性に優れ、記録ヘッドからの吐出安定性に優れ、普通紙に対しても滲みにくく高発色で高濃度の印刷画像を得ることができる。

## 【0114】

重合反応は、超音波発生器、攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗及び温度調節器を備えた反応容器を使用するのが好ましい。

重合反応は、反応系内に添加された水溶性重合開始剤の開裂温度まで温度を上げて重合開始剤を開裂し開始剤ラジカルを発生させることで、この開始剤ラジカルが重合性界面活性剤の不飽和基やモノマーの不飽和基を攻撃することによって開始される。

重合開始剤の反応系内への添加は、水溶性重合開始剤を純水に溶解した水溶液を反応容器内に滴下することで好適に実施できる。反応系内の重合開始剤の活性化は、水性分散液を所定の重合温度まで昇温することにより好適に実施できる。

重合温度は、60℃～90℃の範囲とするのが好ましく、重合時間は3時間～10時間とするのが好ましい。重合終了後に、pH 7.0～9.0の範囲に調整した後に、濾過を行なうことが好ましい。濾過は限外濾過が好ましい。

なお、親水性基としてアニオン性基を表面に有する顔料粒子が水性分散液の状態にない場合は、前処理として、ボールミル、ロールミル、アイガーミル、ジェットミル等の一般的な分散機を用いて分散処理を行うことが好ましい。

## 【0115】

以上のようにして得られる本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化顔料は、平均粒径の小さい顔料粒子がポリマー層で完全に被覆される（欠陥部分がない）とともに、ポリマー層の親水性基が水性溶媒に向かって規則正しく配向するものと考えられるので（図2、図4参照）、水性溶媒に対して高い分散安定性を有することになる。

## 【0116】

以上に本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化顔料について説明したが、これらのマイクロカプセル化顔料の粒子径は、好ましくは400nm以下、更に好ましくは300nm以下、特に好ましくは20～200nmである。

## 【0117】

## 〔水性分散液〕

本発明の実施形態に係る水性分散液は、本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化顔料を含むものであり、このような水性分散液としては、前記本発明の実施形態における乳化重合後の液を好適に例示できる。この水性分散液に、さらにインクジェット記録用インクとするための他の配合成分を常法によって添加することにより、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクを製造できる。

本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、このマイクロカプセル化顔料を含む水性分散液を精製処理してなることが好ましい。この水性分散液は、マイクロカプセル化顔料の他に使用したモノマーに由来する未反応物、すなわち、（a）カチオン性重合性界面活性剤、（b）疎水性モノマー、並びに（c）アニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマー等に由来する未反応物が含まれていることがある。

このように水性分散液を精製処理して、前記マイクロカプセル化顔料の被覆ポリマーを構成する成分に由来する未反応物の濃度を低減することにより、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、普通紙を使用した場合には画像の彩度の低下を起こさずに良好な彩度を有した上で印字濃度（印刷濃度）をより高くすることができ、画像の滲みも抑制される。また、インクジェット記録用専用メディア、特にインクジェット用光沢メディアを使用した場合には良好な光沢性が得られ、特に前記マイクロカプセル化顔料の被覆ポリマーのガラス転移点が30℃以下、より好ましくは15℃以下、さらに好ましくは10℃以下であると、より光沢性に優れた、彩度の高い、優れた鮮映性を有する画像を得られるという利点を有する。

## 【0118】

精製処理後の水性分散液中の未反応の（c）アニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマーの濃度は、水性成分に対して、5000ppm以下であることが好ましく、10000ppm以下であることがより好ましい。

ここで、「水性成分」とは、水性分散液中に含まれるマイクロカプセル化顔料等の水不溶性成分を除いたものを指し、例えば水性媒体、未反応の重合性界面活性剤、未反応のモノマー等が含まれる。

また、「未反応の(c)アニオン性重合性界面活性剤及び／又は親水性モノマー」とは、添加した(c)アニオン性重合性界面活性剤及び／又は親水性モノマーのうち、マイクロカプセル化顔料の被覆ポリマーの形成に寄与しなかったものを指し、これには、モノマーとしてのアニオン性重合性界面活性剤及び／又は親水性モノマーだけでなく、アニオン性重合性界面活性剤及び／又は親水性モノマーが重合して形成されたオリゴマーやポリマーも含まれる。

#### 【0119】

マイクロカプセル化顔料の被覆ポリマーを構成する成分のうち、特に、(c)アニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマーは、前記したように、重合反応前のカプセル化粒子を安定化させるために、過剰に添加されることが好ましい。このように(c)を過剰に添加すると、重合反応後の水性分散液中の未反応の(c)の濃度が高くなる傾向にあり、この未反応の(c)の濃度を制御することにより、上記利点がより顕著になると推定される。

#### 【0120】

また、マイクロカプセル化顔料を含む水性分散液の精製処理後、未反応の(a)及び(c)の濃度の合計が、水性分散液中の水性成分に対して、50000ppm以下であることが好ましく、10000ppm以下であることがより好ましい。

また、マイクロカプセル化顔料が、上記重合性界面活性剤に加えて、(b)疎水性モノマーを添加して、重合反応させることにより形成される場合には、前記精製処理後の未反応の(a)、(b)及び(c)の濃度の合計が、水性分散液中の水性成分に対して、50000ppm以下であることが好ましく、10000ppm以下であることがより好ましい。なお、未反応の疎水性モノマーについては、未反応の重合性界面活性剤により可溶化されているものと考えられる。

精製処理を行う前の未反応物の濃度は、仕込み量に対して、通常、(a)は5～40重量%、(b)は5～40重量%、(c)は5～40重量%の範囲とされていることが好ましい。

#### 【0121】

マイクロカプセル化顔料を含む水性分散液を精製処理する方法としては、遠心分離法、限外ろ過法等を用いることができる。

また、本発明において、水性分散液中の上記(a)、(b)及び(c)等の濃度は以下の第1の方法又は第2の方法によって測定できる。

#### 【0122】

(第1の方法)

すなわち、あらかじめ、イオン交換水に溶解したカチオン性重合性界面活性剤、アニオン性重合性界面活性剤、及びアニオン性基を有する親水性モノマーの分光特性を分光光度計で計測し、各物質のイオン交換水中の溶解量と特性吸収波長における吸光度から検量線を求めておく。次いで、得られたマイクロカプセル化顔料の水性分散液を遠心分離機にて20000回転で30分間遠心分離操作を行なって、得られた上澄み液を所定倍率(例えば、100倍)に希釈する。この希釈液を分光光度計で200～400nmの吸光度を測定し、上記の検量線から上澄み液中の各物質の量を求める。

#### 【0123】

また、疎水性モノマーについては、あらかじめ、n-ヘキサン等の有機溶媒に溶解した疎水性モノマーの分光特性を分光光度計で計測し、n-ヘキサン等の有機溶媒中の溶解量と特性吸収波長における吸光度から検量線を求めておく。次いで、得られたマイクロカプセル化顔料の水性分散液をn-ヘキサン等の有機溶媒と混合し有機溶媒相を採取して所定倍率に希釈する。この希釈液を分光光度計で200～400nmの吸光度を測定し、上記の検量線からn-ヘキサン等の有機溶媒中に抽出された疎水性モノマー量を求める。

## 【0124】

## (第2の方法)

前もってイオン交換水に溶解したカチオン性重合性界面活性剤、アニオン性重合性界面活性剤及び親水性モノマーを液体クロマトグラフィーで各物質のイオン交換水中の溶解量と保持時間とから検量線を求めておく。次いで、得られたマイクロカプセル化顔料の分散液を遠心分離機にて20000回転で30分間遠心分離操作を行って得られた上澄み液を液体クロマトグラフィーで分離し、カチオン性重合性界面活性剤、アニオン性重合性界面活性剤及び親水性モノマーの各保持時間の保持量と上記の検量線から上澄み液中のカチオン性重合性界面活性剤、アニオン性重合性界面活性剤及び親水性モノマーの溶解量を求める。

## 【0125】

疎水性モノマーについては、あらかじめ、*n*-ヘキサン等の有機溶媒に溶解させた疎水性モノマーを液体クロマトグラフィーで*n*-ヘキサン等の有機溶媒中の溶解量と保持時間とから検量線を求めておく。次いで、得られたマイクロカプセル化顔料の水性分散液を*n*-ヘキサン等の有機溶媒と混合し有機溶媒相を採取し、これを液体クロマトグラフィーで分離し、疎水性モノマーの保持時間の保持量と上記の検量線から*n*-ヘキサン等の有機溶媒中に抽出された疎水性モノマー量を求める。

## 【0126】

## [インクジェット記録用インク]

本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、前記したように、水性分散液を含んでいる。

また、本発明の他の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化顔料と水とを少なくとも含んでいる。マイクロカプセル化顔料の含有量は、インクジェット記録用インクの全重量に対して、1重量%~20重量%が好ましく、より好ましくは、3重量%~15重量%である。特に高い印刷濃度と高発色性を得るには、5重量%~15重量%が好ましい。

## 【0127】

また、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクの溶媒は、水及び水溶性有機溶媒を基本溶媒として含むのが好ましく、また必要に応じて任意の他の成分を含むことができる。

## 【0128】

水溶性有機溶媒としては、エタノール、メタノール、ブタノール、プロパノール、又はイソプロパノールなどの炭素数1~4のアルキルアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ*n*-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ*i*s*o*-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ*i*s*o*-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ*n*-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノ*n*-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ*t*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ*t*-ブチルエーテル、1-メチル-1-メトキシブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ*t*-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ*n*-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ*i*s*o*-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ*n*-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ*i*s*o*-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ*n*-ブチルエーテル、又はジプロピレングリコールモノ*n*-ブチルエーテルなどのグリコールエーテル類、あるいは、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルスルホキシド、ソルビット、ソルビタン、アセチン、ジアセチン、トリアセチン、又はスルホランなどを挙げることができる。

## 【0129】

また、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、水溶性有機溶媒として、インクジェット記録用インクの保水性と湿潤性をもたらす目的で、高沸点水溶性有機溶媒からなる湿潤剤を含有するのが好ましい。このような高沸点水溶性有機溶媒としては、沸点が180℃以上の高沸点水溶性有機溶媒を例示できる。

#### 【0130】

沸点が180℃以上の水溶性有機溶媒の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ペンタメチレングリコール、トリメチレングリコール、2-ブテン-1, 4-ジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2-メチル-2, 4-ペンタジオール、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルグリコール、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコール、分子量2000以下のポリエチレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、イソプロピレングリコール、イソブチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタジオール、1, 6-ヘキサジオール、グリセリン、メソエリスリトール、ペンタエリスリトールを挙げることができる。沸点が200℃以上である有機溶媒が好ましい。これらは単独又は2種以上の混合物として使用することができる。これにより、開放状態（室温で空気に触れている状態）で放置しても流動性と再分散性を長時間で維持するインクジェット記録用インクを提供することができる。更に、印字中もしくは印字中断後の再起動時にノズルの目詰まりが生じ難くなり、高い吐出安定性が得られる。

#### 【0131】

これらの水溶性有機溶媒の含有量は、インクジェット記録用インクの全重量に対して、好ましくは10～50重量%程度であり、より好ましくは10～30重量%である。

#### 【0132】

さらに、水溶性有機溶媒としては、2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、ε-カプロラクタム、ジメチルスルホキシド、スルホラン、モルホリン、N-エチルモルホリン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の極性溶媒を挙げることができ、これらから一種以上選択して用いてもよい。これら極性溶媒の添加は分散性に効果があり、インクの吐出安定性を良好とすることができる。

これらの極性溶媒の含有量は、インクジェット記録用インクの全重量に対して、好ましくは0.1重量%～20重量%であり、より好ましくは1重量%～10重量%である。

#### 【0133】

本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、水性溶媒の記録媒体に対する浸透を促進する目的で、浸透剤を含有するのが好ましい。水性溶媒が記録媒体に対して素早く浸透することによって、画像の滲みが少ない記録物を確実に得ることができる。このような浸透剤としては、多価アルコールのアルキルエーテル（グリコールエーテル類ともいう）、1, 2-アルキルジオールが好ましく用いられる。具体的には、多価アルコールのアルキルエーテルとしては、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-i s o-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ-i s o-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、1-メチル-1-メトキシブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、プロピレングリコー

ルモノー i s o - プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノー n - プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノー i s o - プロピルエーテル、プロピレングリコールモノー n - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノー n - ブチルエーテル等が挙げられる。1, 2 - アルキルジオールとしては、具体的には、例えば 1, 2 - ペンタンジオール、1, 2 - ヘキサジオールが挙げられる。これらの他に、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 7 - ヘプタンジオール、1, 8 - オクタンジオール等の直鎖炭化水素のジオール類からも適宜選択されても良い。

#### 【0134】

特に、本発明の実施形態においては、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、1, 2 - ペンタンジオール、1, 2 - ヘキサジオールが好ましい。これらの浸透剤の含有量は、インクジェット記録用インクの全重量に対して、総量で、好ましくは 1 ~ 20 重量%、さらに好ましくは 1 ~ 10 重量%である。浸透剤の含有量が 1 重量%より少ないと浸透性に効果がなく、20 重量%を超えると画像の滲みによる印字品質の低下や粘度が高くなる等の不具合が生じるため好ましくない。また、特に、1, 2 - ペンタンジオール、1, 2 - ヘキサジオール等の 1, 2 - アルキルジオールを用いることによって、印字後の乾燥性と滲みが格段に改善される。

#### 【0135】

特に、本発明の実施形態において、グリセリンを含むことによって、インクの日詰まり信頼性と保存安定性を十分に確保することができる。

さらに、多価アルコールのアルキルエーテル及び 1, 2 - アルキルジオールからなる群から選択された 1 種以上の化合物を含むことによって、記録媒体へのインク溶媒成分の浸透性を高めることができるため、本発明の実施形態であるマイクロカプセル化顔料の効果と相俟って、普通紙や再生紙等への印刷においても画像の滲みが激減して印字品質を格段に向上させることができる。

#### 【0136】

また、前掲したグリコールエーテル類を使用する場合には、特に、グリコールエーテル類と後述する界面活性剤としてのアセチレングリコール化合物とを併用するのが好ましい。

#### 【0137】

また、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、界面活性剤、特にアニオン性界面活性剤および／またはノニオン性界面活性剤を含んでなることが好ましい。アニオン性界面活性剤の具体例としては、アルカンスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタリンスルホン酸、アシルメチルタウリン酸、ジアルキルスルホ琥珀酸等のスルホン酸型、アルキル硫酸エステル塩、硫酸化油、硫酸化オレフィン、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩；脂肪酸塩、アルキルザルコシン塩などのカルボン酸型、；アルキルリン酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩、モノグリセライトリン酸エステル塩などのリン酸型エステル型、；等が挙げられる。また、ノニオン性界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルアミドなどのエチレンオキシド付加型；グリセリンアルキルエステル、ソルビタンアルキルエステル、シュガーアルキルエステルなどのポリオールエステル型；多価アルコールアルキルエーテルなどのポリエーテル型；アルカノールアミン脂肪酸アミドなどのアルカノールアミド型；が挙げられる。

#### 【0138】

より具体的には、アニオン性界面活性剤としてはドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートのアンモ

ニウム塩などが挙げられ、ノニオン性界面活性剤の具体例としてはポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルなどのエーテル系、ポリオキシエチレンオレイン酸、ポリオキシエチレンオレイン酸エステル、ポリオキシエチレングジステアリン酸エステル、ソルビタンラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ポリオキシエチレンステアレートなどのエステル系等を挙げる事ができる。

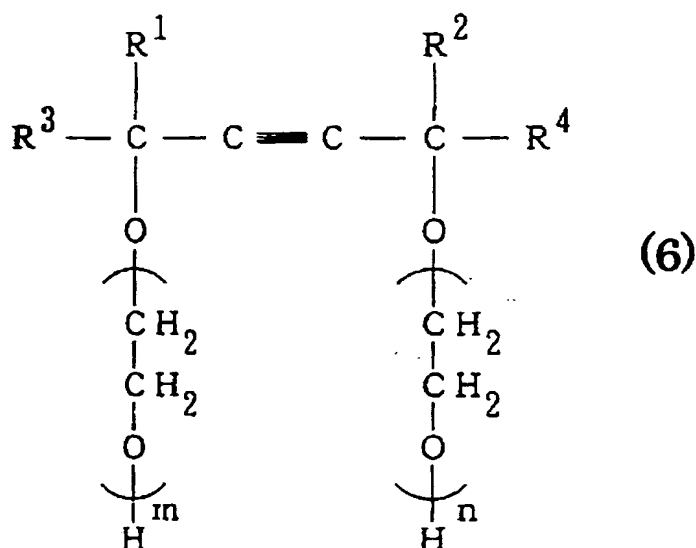
#### 【0139】

特に、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、界面活性剤として、アセチレングリコール系界面活性剤および／またはアセチレンアルコール系界面活性剤を含んでなることが望ましい。これにより、インクを構成する水性溶媒の記録媒体への浸透性を高くでき、種々の記録媒体において滲みの少ない印刷が期待できる。

本発明において用いられるアセチレングリコール化合物の好ましい具体例としては、下記の式(6)で表される化合物が挙げられる。

#### 【0140】

##### 【化16】



#### 【0141】

上記式(6)において、 $m$ 及び $n$ は、それぞれ $0 \leq m+n \leq 50$ を満たす数である。また、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は、それぞれ独立してアルキル基(好ましくは炭素数6以下のアルキル基)である。

上記式(6)で表される化合物の中でも、特に好ましくは、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシシン-3-オールなどが挙げられる。上記式(6)で表される化合物は、アセチレングリコール系界面活性剤として市販されている市販品を利用することも可能であり、その具体例としては、サーフィノール104、82、465、485またはTG(いずれもAir Products and Chemicals, Inc.より入手可能)、オルフィンSTG、オルフィンE1010(以上、日信化学社製 商品名)が挙げられる。

#### 【0142】

アセチレンアルコール系界面活性剤としては、サーフィノール61(Air Products and Chemicals, Inc.より入手可能)等が挙げられる。

#### 【0143】

これらの界面活性剤の含有量は、インクジェット記録用インクの全重量に対して、好ま

しくは 0.01~10 重量%の範囲であり、より好ましくは 0.1~5 重量%である。

【0144】

また、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、ポリマー微粒子をさらに含有することができる。係るポリマー微粒子は、以下の 1)~3) の形態のものが好ましい。

- 1) 表面にアニオン性基を有し、ガラス転移温度が 30℃以下であり、体積平均粒子径が 10~200 nm であるポリマー微粒子。
- 2) 表面に本発明のマイクロカプセル化顔料表面のアニオン性基と同種のアニオン性基を有し、ガラス転移温度が 30℃以下で、体積平均粒子径が 10~200 nm であるポリマー微粒子。
- 3) 表面にアニオン性基を有し、ガラス転移温度が 30℃以下で、体積平均粒子径が 10~200 nm であり、かつその 0.1 重量%の水性エマルジョン 3 容量と、1 mol/L の濃度の 2 価金属塩水溶液 1 容量とを接触させたとき、波長 700 nm の光の透過率が初期値の 50%となる時間が  $1 \times 10^4$  秒以下となるような 2 価金属塩との反応性を有するポリマー微粒子。この場合、表面のアニオン性基はマイクロカプセル化顔料表面のアニオン性基と同種であっても異種であっても構わない。

【0145】

前記したように、架橋性モノマーから誘導された繰り返し構造単位を有するポリマーおよび／または一般式 (1) で表されるモノマーから誘導された繰り返し構造単位を有するポリマーで被覆されたマイクロカプセル化顔料は、高い機械的強度、耐熱性、耐溶剤性を有するものの、ポリマーの可塑性が不十分となって、記録媒体への定着性・耐擦性が低下する傾向にある。しかしながら、このような可塑性が不十分なポリマーで被覆されたマイクロカプセル化顔料と前記ポリマー微粒子とを含有するインクジェット記録用インクは、このポリマー微粒子が成膜性を有していると、ポリマー微粒子がマイクロカプセル化顔料を記録媒体上にて覆うことができる。よって、特に顔料を被覆するポリマーが架橋構造および／または“嵩高い”基を有する場合においては、前記した架橋構造および／または“嵩高い”基に起因する利点と定着性・耐擦性とを両立するインクジェット記録用インクとすることができる。

【0146】

ここで、成膜性とは、ポリマー微粒子を水に分散させ水性エマルジョンの形態としたとき、この水性エマルジョンの水成分を蒸発させていくと、ポリマーの皮膜が形成されることを意味する。このポリマー微粒子を含んだ本発明のインク組成物は、その溶媒成分を蒸発させていくと、ポリマーの皮膜を同様に形成する性質を有する。このポリマーの皮膜によって、インク中のマイクロカプセル化顔料をより強固に記録媒体表面に固着することができる。これによって、より優れた耐擦過性および耐水性を有する画像が実現できる。

前記ポリマー微粒子が成膜性を有するためには、ポリマー微粒子のポリマーのガラス転移点が好ましくは 30℃以下、より好ましくは 15℃以下、さらに好ましくは 10℃以下である。このポリマー微粒子を含有した本発明のマイクロカプセル化顔料を用いたインクで普通紙やインクジェット記録用専用メディア等の記録媒体に印字すると、本発明のマイクロカプセル化顔料粒子ならびにポリマー微粒子の周囲にある水媒体（水および／または水溶性有機溶媒からなる）が、普通紙やインクジェット記録用専用メディア等の記録媒体中に浸透してこれらの粒子の近傍から除去されることで粒子同士が近接し、ポリマー微粒子同士及び／又はマイクロカプセル化顔料粒子の被覆ポリマー同士及び／又はポリマー微粒子とマイクロカプセル化顔料粒子の被覆ポリマーとが融着して顔料粒子を内部に包み込んだ（カプセル化した）状態で成膜するため、画像の定着性や耐擦性を特に良好にできる。ポリマー微粒子は、ポリマーのガラス転移点を 30℃以下となるように設計されることが好ましく、より好ましくは 15℃以下、さらに好ましくは 10℃以下に設計されるのが好ましい。ポリマーのガラス転移点は、使用するモノマーの種類や組成比を適宜選択することによって上記の範囲内とすることができる。特にインクジェット用光沢メディアを使用した場合においては、前記マイクロカプセル化顔料の被覆ポリマーのガラス転移点が 3



0℃以下、より好ましくは15℃以下、さらに好ましくは10℃以下であると光沢性に優れて、彩度も高い、鮮映性も良好な画像を得ることができるという利点を有する。

ポリマー微粒子を構成するポリマーのガラス転移点以上の温度で印刷物を加熱することが可能である場合は、ガラス転移点が加熱温度以下であれば成膜が可能であることから、ガラス転移点は30℃を越えても構わないが、この場合には、加熱機構をインクジェット記録装置に付帯させる等の必要があり、装置のコストアップ等の問題が生じるので、ガラス転移温度は30℃以下とすることが好ましい。

ポリマー微粒子のポリマーのガラス転移点は、弾性率、比熱、屈折率等から求める方法もあるが、本発明においては、熱走査型熱量計(DSC)による昇温測定によって得られたガラス転移点を用いた。すなわち、熱走査型熱量計(Differential scanning calorimeter)による昇温測定によって得られた示差熱曲線において、吸熱ピークの底部から吸熱の開始点に向かって接線を引いたときのベースラインとの交点の温度をガラス転移温度とした。

#### 【0147】

また、本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子は室温以下の最低造膜温度を有するものであることが好ましく、より好ましくは30℃以下、最も好ましくは10℃以下の最低造膜温度を有するものであることが好ましい。ポリマー微粒子が成膜するのが室温以下であることが好ましいからである。ここで、最低造膜温度とは、ポリマー微粒子を水に分散させて得られたポリマーエマルジョンをアルミニウム等の金属板の上に薄く流延し、温度を上げていった時に透明な連続フィルムの形成される最低の温度をいう。最低成膜温度以下の温度領域では白色粉末状となる。さらに本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子のガラス転移点は30℃以下であることが好ましい。

#### 【0148】

また、前記ポリマー微粒子は表面にアニオン性基を有しているので、本発明のマイクロカプセル化顔料とインク中で共存しても凝集することもなく、安定に分散することができる。

さらに、前記ポリマー微粒子は、「0.1重量%の水性エマルジョン3容量と1mol/Lの濃度の二価金属塩水溶液1容量とを接触させたとき、波長700nmの光の透過率が初期値の50%となる時間が $1 \times 10^4$ 秒以下であるので、ポリマー微粒子表面のアニオン性基量が多く、本発明のマイクロカプセル化顔料とインク中で共存しても良好な分散安定性を有するという点で有利となる。

ここで、前記時間が $1 \times 10^4$ 秒超過であるとポリマー微粒子表面のアニオン性基の量が少なく、本発明のマイクロカプセル化顔料とインク中で共存した場合に分散安定性に劣る傾向となる。

#### 【0149】

上記二価金属塩水溶液1容量とを接触させたときの波長700nmの光の透過率が初期値の50%となる時間は、好ましくは $1 \times 10^3$ 秒以下であり、より好ましくは $1 \times 10^2$ 秒以下である。

本発明の実施形態において用いられるポリマー微粒子は、二価金属イオンと接触すると反応して浮遊物を生じ溶液の透明度を落とす。この浮遊物の生成量を光の透過率をもって測定する。ここで、二価金属イオンとは、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ が挙げられ、それと塩を形成する陰イオンとしては、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{ClO}_3^-$ および $\text{CH}_3\text{COO}^-$ があげられる。

#### 【0150】

このような高い反応性は、ポリマー微粒子がその表面に比較的多くのアニオン性基を有することに起因するものと考えられる。上記の様な高い反応性を示すような多量のアニオン性基をその表面に有するポリマー微粒子を含んでなるインクは、撥水処理されたインクジェット記録用ヘッドのノズルプレートに親和性を有さない。従って、インクがノズルプレートを濡らすことは無く、その結果インク滴の飛行曲がりおよび吐出不良の発生が有効に防止されるとの大きな利点を有する。上記アニオン性基としては、スルホン酸基、スル

フィン酸基、カルボキシル基、カルボニル基等が挙げられる。特に、上記アニオン性基が、本発明のマイクロカプセル化顔料表面のアニオン性基と同種である場合には、上記ポリマー微粒子と本発明のマイクロカプセル化顔料とがインク中で共存する場合、分散安定性に優れる。

また、前記ポリマー微粒子の粒子径は、体積平均粒子径で50～200nmの範囲であることが好ましい。体積粒子径が200nmを超えるとインクの吐出が不安定に成り易く成る傾向がある。

また、本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子を濃度10重量%で水媒体に分散させた水性エマルジョンのテフロン板上での接触角が70°以上であることが好ましい。さらに、ポリマー微粒子を濃度35重量%で水媒体に分散させた水性エマルジョンの表面張力が、 $40 \times 10^{-3} \text{ N/m}$  (40 dyne/cm、20℃)以上であることが好ましい。上記の様なポリマー微粒子を利用することによって、より飛行曲がり防止でき、良好な印刷が可能となる。

#### 【0151】

さらに、上記のような比較的多量のアニオン性基を有するポリマー微粒子の利用は、より良好な耐擦過性および耐水性を実現する。その理由は定かではないが、下記の様に考えられる。すなわち、本発明によるインク組成物を紙のような記録媒体表面に付着させると、先ずインク組成物中の水および水溶性有機溶媒が記録媒体へ浸透する。そして、記録媒体の表面近傍に本発明のマイクロカプセル化顔料とポリマー微粒子とが残る。この時、このポリマー微粒子表面のアニオン性基が、紙繊維を構成するセルロースの水酸基やカルボキシル基と作用して、ポリマー微粒子は紙繊維に強固に吸着する。この紙繊維に吸着したポリマー微粒子の近傍の水および水溶性有機溶媒は紙内部に浸透し減少していく。さらに、上記したように、該インク組成物を用いて得た画像は、ポリマー微粒子が成膜性を有することから、水および水溶性有機溶媒が本発明のマイクロカプセル化顔料およびポリマー微粒子の近傍から消失すると、粒子同士が合一し、本発明のマイクロカプセル化顔料を包み込んでポリマーが融着するので、顔料粒子がポリマーで被覆された状態を形成する。このポリマーの被膜は、アニオン性基の存在によってより強固に記録媒体表面に固着することとなる。上記はあくまで仮定であって、本発明は上記に限定されない。

#### 【0152】

さらに、このポリマー微粒子表面の高い親水性によって、係るポリマー微粒子を用いた本発明のインク組成物は、本発明のマイクロカプセル化顔料の性能を減ずることなく、優れた保存安定性が得られるとの利点も有する。

#### 【0153】

本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子は、アニオン性基を有する不飽和ビニル単量体由来する構造を1～10重量%含んでなり、かつ重合可能な二重結合を二つ以上有する架橋性単量体によって架橋された構造を有し、架橋性単量体由来する構造を0.2～4重量%含有してなるものであることが好ましい。重合の際に重合可能な二重結合を二つ以上さらに好ましくは三つ以上有する架橋性単量体類を共重合させて三次元架橋させた架橋性ポリマーの利用により、ノズルプレート表面がインク組成物によりさらに濡れ難くなり、飛行曲がりをより防止でき、吐出安定性をより向上させることが出来る。

#### 【0154】

本発明においてポリマー微粒子として単粒子構造のものを利用することができる。一方、本発明においてはコア部とそれを囲むシェル部とからなるコアシェル構造を有するポリマー微粒子を利用することも可能である。本発明において「コアシェル構造」とは、「組成の異なる2種以上のポリマーが粒子中に相分離して存在する形態」を意味する。従って、シェル部がコア部を完全に被覆している形態のみならず、コア部の一部を被覆しているものであってもよい。また、シェル部ポリマーの一部がコア粒子内にドメインなどを形成しているものであってもよい。さらに、コア部とシェル部の中間に、更にもう一層以上、組成の異なる層を含む3層以上の多層構造を持つものであってもよい。

#### 【0155】

本発明において用いられるポリマー微粒子は、公知の乳化重合によって得ることができる。すなわち、不飽和ビニル単量体（不飽和ビニルモノマー）を重合開始剤、および乳化剤を存在させた水中において乳化重合することによって得ることができる。

#### 【0156】

不飽和ビニル単量体としては、一般的に乳化重合で使用されるアクリル酸エステル単量体類、メタクリル酸エステル単量体類、芳香族ビニル単量体類、ビニルエステル単量体類、ビニルシアン化合物単量体類、ハロゲン化単量体類、オレフィン単量体類、ジエン単量体類が挙げられる。さらに、具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*n*-アミルアクリレート、イソアミルアクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、デシルアクリレート、ドデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート、グリシジルアクリレート、等のアクリル酸エステル類、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*n*-アミルメタクリレート、イソアミルメタクリレート、*n*-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、デシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、等のメタクリル酸エステル類、および酢酸ビニル等のビニルエステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルシアン化合物類；塩化ビニリデン、塩化ビニル、等のハロゲン化単量体類；スチレン、2-メチルスチレン、ビニルトルエン、*t*-ブチルスチレン、クロルスチレン、ビニルアニソール、ビニルナフタレン等の芳香族ビニル単量体類；エチレン、プロピレン、イソプロピレン、等のオレフィン類；ブタジエン、クロロプレン等のジエン類；ビニルエーテル、ビニルケトン、ビニルピロリドン等のビニル単量体類が挙げられる。カルボキシル基を有さない単量体には、カルボキシル基を有する不飽和ビニル単量体の利用が必須となるが、好ましいその例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸が挙げられ、メタクリル酸の利用が好ましい。また、使用可能な乳化剤としては、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、およびこれらの混合物が挙げられる。

#### 【0157】

また、上記したように本発明にあつては、上記モノマー由来の分子を、重合可能な二重結合を二つ以上有する架橋性単量体によって架橋された構造を有することが好ましい。重合可能な二重結合を二つ以上有する架橋性単量体の例としては、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 6-ブチレングリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 9-ノナンジオールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2, 2'-ビス(4-アクリロキシプロピロキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-アクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、等のジアクリレート化合物、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート等のトリアクリレート化合物、ジトリメチロールテトラアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート等のテトラアクリレート化合物、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等のヘキサアクリレート化合物、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、ポリブチレングリコールジメタクリレート、2, 2'-ビス(4-メタクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、等のジメタクリレート化合物、トリメチロールブ

ロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート等のトリメタクリレート化合物、メチレンビスアクリルアミド、ジビニルベンゼンが挙げられる。

【0158】

さらに、上記単量体に加えて、アクリルアミド類または水酸基含有単量体を添加することによって、さらに印字安定性を向上させることができる。アクリルアミド類の例としてはアクリルアミドおよびN, N'-ジメチルアクリルアミドが挙げられる。また、水酸基含有単量体の例としては2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、および2-ヒドロキシプロピルメタクリレートが挙げられ、これらを単独または二種以上混合して使用することができる。

【0159】

また、コアシェル構造のポリマー微粒子は、公知の手法により、一般的には多段階の乳化重合などによって製造される。例えば、特開平4-76004号公報で開示されている方法によって製造することができる。重合に用いられる不飽和ビニル単量体の例としては、上記したものと同様に挙げられる。

【0160】

また、乳化重合の際に使用される重合開始剤、界面活性剤、分子量調整剤、さらには中和剤等も常法に準じて使用してよい。

【0161】

本発明において、ポリマー微粒子は微粒子粉末としてインク組成物の他の成分と混合されてもよいが、好ましくはポリマー微粒子を水媒体に分散させ、ポリマーエマルジョンの形態とした後、インク組成物の他の成分と混合されるのが好ましい。インク組成物におけるポリマー微粒子の含有量は、0.01~10重量%程度が好ましく、より好ましくは0.01~5重量%程度である。

【0162】

また、本発明の別の態様によれば、本発明によれば、インクジェット記録用インク組成物に用いられる、ポリマー微粒子およびそのポリマー微粒子を水に分散させたポリマーエマルジョンが提供される。このポリマー微粒子およびポリマーエマルジョンの利用により、良好な性能を有するインクジェット記録方法に好ましく用いられるインク組成物が得られる。

【0163】

また、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、pH調整剤を含有することもでき、好ましくは、pHを7~9の範囲、より好ましくは、7.5~8.5の範囲に設定される。

pH調整剤としては、具体的には水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸リチウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム、シュウ酸ナトリウム、シュウ酸カリウム、シュウ酸リチウム、ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、フタル酸水素カリウム、酒石酸水素カリウムなどのカリウム金属類、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン塩酸塩、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、トリイソプロペノールアミン、ブチルジエタノールアミン、モルホリン、プロパノールアミンなどのアミン類などが好ましい。

中でも、水酸化アルカリ化合物あるいはアミンアルコールを添加すると、インク中でも顔料粒子の分散安定性を向上できる。

水酸化アルカリ化合物の添加量は、インク全量に対して、好ましくは0.01重量%~5重量%、より好ましくは0.05~3重量%である。

アミンアルコールの添加量は、インク全量に対して、好ましくは0.1重量%~10重量%、より好ましくは0.5~5重量%である。

【0164】

また、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、防カビ剤、防腐、防錆

の目的で、安息香酸、ジクロロフェン、ヘキサクロロフェン、ソルビン酸、p-ヒドロキシ安息香酸エステル、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、デヒドロ酢酸ナトリウム、1,2-ベンチアゾリン-3-オン〔製品名:プロキセルXL(アビシア製)〕、3,4-イソチアゾリン-3-オン、4,4-ジメチルオキサゾリジン等を含むことができる。

また、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、記録ヘッドのノズルが乾燥するのを防止する目的で、尿素、チオ尿素、及び／又はエチレン尿素等を含むことができる。

#### 【0165】

特に好ましい本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、

- (1) 本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化顔料、
  - (2) ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、及び／又は炭素数4～10の1,2-アルキルジオールからなる群から選択される1種以上の化合物(浸透剤)、
  - (4) グリセリン、
  - (5) 水、
- を少なくとも含む。

このようなインクジェット記録用インクは、特に、分散安定性及び吐出安定性に優れ、更に、長期にわたって、ノズルの目詰まりもなく、安定した印字が可能である。また、普通紙や再生紙及びコート紙等の記録媒体において、印字後の乾燥性が良好で、滲みがなく、高い印刷濃度を有し、発色性に優れた高品位の画像を得ることができる。

#### 【0166】

特に好ましい本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクの別の態様は、

- (1) 本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化顔料、
  - (2) ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、及び／又は炭素数4～10の1,2-アルキルジオールからなる群から選択される1種以上の化合物(浸透剤)、
  - (3) アセチレングリコール系界面活性剤及び／又はアセチレンアルコール系界面活性剤、
  - (4) グリセリン、
  - (5) 水、
- を少なくとも含む。

このようなインクジェット記録用インクは、特に、分散安定性及び吐出安定性に優れ、更に、長期にわたって、ノズルの目詰まりもなく、安定した印字が可能である。また、普通紙や再生紙及びコート紙等の記録媒体において、印字後の乾燥性が特に良好で、滲みがほとんどなく、高い印刷濃度を有した発色性に優れた高品位の画像を得ることができる。

#### 【0167】

一般に、顔料を分散させる場合には、界面活性剤や高分子分散剤等の分散剤が用いられるが、これらの分散剤は顔料粒子表面に単に吸着しているのみであるので、通常は、何らかの環境要因によって分散剤が顔料粒子表面から脱離しやすい傾向にある。これに対して、本発明の実施形態においては、前記したように、ポリマー被膜又は架橋化ポリマー被膜で親水性基を表面に有する顔料粒子の表面を完全にカプセル化し、顔料粒子表面を取り巻いているポリマー被膜又は架橋化ポリマー被膜が非常に強固に顔料粒子表面に固着するために、顔料粒子表面から脱離しにくくなっているものと考えられる。

#### 【0168】

更に詳しくは、界面活性剤や高分子分散剤等の分散剤を用いて顔料を分散した顔料分散液を用いて、前記のアセチレングリコール系界面活性剤及び／又はアセチレンアルコール系界面活性剤と、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、又は1,2-アルキルジオール等の浸透剤で浸透性を向上したインクでは、細いノズルを通して吐出される際に加わる強い剪断力によって分散剤が顔料表面

から容易に脱離して分散性の劣化をもたらし、吐出が不安定となる傾向がある。

#### 【0169】

これに対して、本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化顔料を用いたインクジェット記録用インクでは、こうした現象が全く認められず、安定に吐出される。また、ポリマー被膜で顔料粒子を包含しているために、良好な耐溶剤性が得られるので、上記の浸透剤による顔料粒子からの脱離の促進やポリマーの膨潤等が起こりにくくなり、長期にわたって優れた分散安定性を維持することができる。

#### 【0170】

また、界面活性剤や高分子分散剤等の分散剤を用いて顔料を分散した顔料分散液を用い、且つ浸透性を向上したインク組成物では、一般に、分散した当初から顔料表面には吸着されず、液中に溶解している分散剤によってインク組成物の粘度が高くなる、または分散後において時間を経過するにつれて顔料から分散剤が脱離し、この脱離した分散剤によってインク組成物の粘度が高くなる傾向にある。このため、顔料の含有量は制限されることが多い。したがって、特に普通紙や再生紙においては十分な印刷濃度を得ることができないために良好な発色性が得られないことも多い。これに対して、本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化顔料を用いたインク組成物では、前記したようにポリマー被膜が顔料粒子を包含しているため、顔料粒子からポリマーが脱離しにくいため、インク組成物の粘度増加が起こらない。したがって、インク組成物の低粘度化が容易であり、顔料粒子をより多く含有させることができるとの利点を有し、普通紙や再生紙上で十分な印刷濃度を得ることができる。

#### 【0171】

前記した特に好ましい本発明の実施形態において、前記(2)の浸透剤としてのジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルの添加量はインク組成物の全重量に対して、好ましくは10重量%以下、より好ましくは0.5～5重量%である。ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルを添加すると、浸透性の向上に顕著な効果を示し、印字品質の向上に役立つ。また、ジエチレングリコールモノブチルエーテル及び／又はトリエチレングリコールモノブチルエーテルは、アセチレングリコール系の界面活性剤の溶解性を向上させる。

#### 【0172】

前記した特に好ましい本発明の実施形態において、前記(2)の浸透剤としての炭素数4～10の1, 2-アルキルジオールの添加量はインク組成物の全重量に対して、好ましくは15重量%以下である。炭素数が3以下の1, 2-アルキルジオールでは十分な浸透性が得られず、炭素数が15を超えると水に溶解しにくくなるので好ましくない。添加量が15重量%を超えると粘度増加の傾向が現れるので適当ではない。1, 2-アルキルジオールとしては、具体的には1, 2-ペンタンジオール又は1, 2-ヘキサンジオールを用いるのが好ましく、それらを単独で又は両者を一緒に用いることができる。1, 2-ペンタンジオールは、3～15重量%の範囲で添加するのが好ましい。3重量%未満では良好な浸透性が得られない。1, 2-ヘキサンジオールは、0.5～10重量%の範囲で添加するのが好ましい。0.5重量%未満では良好な浸透性が得られない。

#### 【0173】

また、特に、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、目詰まりが発生しにくい特性(目詰まり信頼性)の向上のために、固体湿潤剤をインクの全重量に対して3重量%～20重量%で含有するのが好ましい。

本明細書において、固体湿潤剤とは保水機能を有する常温(25℃)で固体の水溶性物質を言う。好ましい固体湿潤剤は、糖類、糖アルコール類、ヒアルロン酸塩、トリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサントリオールである。糖の例としては、単糖類、二糖類、オリゴ糖類(三糖類および四糖類を含む)および多糖類があげられ、好ましくはグルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトール、(ソルビット)、マルトース、セロビオース、ラクトース

ス、スクロース、トレハロース、マルトトリオース、などがあげられる。ここで、多糖類とは広義の糖を意味し、アルギン酸、 $\alpha$ -シクロデキストリン、セルロースなど自然界に広く存在する物質を含む意味に用いることとする。また、これらの糖類の誘導体としては、前記した糖類の還元糖（例えば、糖アルコール（一般式  $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$ （ここで、 $n=2\sim 5$ の整数を表す）で表される）、酸化糖（例えば、アルドン酸、ウロン酸など）、アミノ酸、チオ糖など）があげられる。特に糖アルコールが好ましく、具体例としてはマルチトール、ソルビトール、キシリトールなどが挙げられる。ヒアルロン酸塩は、ヒアルロン酸ナトリウム 1%水溶液（分子量 350000）として市販されているものを使用することができる。これらの固体湿潤剤は単独あるいは 2 種以上を混合して使用する。特に好ましい固体湿潤剤は、トリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサトリオール、糖類、糖アルコール類である。

#### 【0174】

固体湿潤剤を使用することによって、その保水機能によって水分の蒸発を抑えることができるため、流路やノズル周辺でインクは粘度が上昇せず、皮膜も形成されにくいため、目詰りが起こり難くなる。また、上記の固体湿潤剤は化学的に安定であるため、インク中で分解することもなく、長期にわたって性能を維持することができる。また、上記の固体湿潤剤を添加してもインクはノズルプレートを濡らさず、安定した吐出を得ることができる。特に、トリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサトリオール、糖類、糖アルコール類を使用した場合に優れる。

#### 【0175】

本発明においては、上記の固体湿潤剤の含有量は、単独で使用する場合には、インクジェット記録用インク組成物の全重量に対して 3~20 重量%が好ましく、より好ましくは 3~10 重量%であり、二種以上混合して使用する場合には、インクジェット記録用インクの全重量に対して、二種以上の総量が 3~20 重量%であるのが好ましく、より好ましくは 3~10 重量%である。二種以上混合して使用する場合は好ましい組み合わせは、糖類、糖アルコール類、ヒアルロン酸塩のグループとトリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサトリオールのグループとの組み合わせである。この組み合わせは、添加によるインクの粘度の上昇を抑えることが可能であることから好ましい。固体湿潤剤の含有量が 3 重量%未満では目詰まり性の改善に十分な効果が得られず、また 20 重量%を越えると粘度が上昇し安定な吐出が得られにくくなるという弊害が起こりやすい。

#### 【0176】

前記した特に好ましい本発明の実施形態において、前記 (3) のアセチレングリコール系界面活性剤及び／又はアセチレンアルコール系界面活性剤の添加量はインクの全重量に対して、好ましくは 0.01~10 重量%、より好ましくは 0.1~5 重量%である。

#### 【0177】

以上、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクを説明したが、着色剤として含有される本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化顔料は、前述したように、形状が真球状であり、インクの流動性がニュートニアンとなりやすく、表面のアニオン性基が水性溶媒側に向かって規則正しく密に配向しているものと考えられ、効果的な静電的な反発力が生じているものと考えられる。このことから、従来のマイクロカプセル化顔料と比較して吐出安定性にも優れ、より分散性（高分散性）および分散安定性に優れ、さらに、着色剤の含有濃度が向上したインクジェット記録用インクを作製することができる。

#### 【0178】

インクジェット記録は、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクを公知のインクジェットプリンタに搭載し、普通紙やインクジェット用記録媒体等の記録媒体に印刷することにより、好適に行われ、これにより、記録ヘッドからのインクの吐出安定性を優れたものにできるとともに、画像の堅牢性、耐擦性および発色性に優れ、画像の印字濃度が高く、画像が滲みにくい記録物を得ることができる。また、記録媒体として普通紙を使用しても、画像が滲みにくく、また画像の発色性が高い記録物が得られる。

#### 【実施例】

## 【0179】

以下、実施例及び比較例を挙げ、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

## 【0180】

ここで、以下に示す“顔料粒子の表面における親水性基の導入力”は、以下の方法によって求めた。

## 「アニオン性基の導入量の定量」

(スルホン化剤によってアニオン性基を導入した場合)

スルホン化剤によって表面が処理された顔料粒子を酸素フラスコ燃焼法で処理し、0.3%過酸化水素水溶液に吸収させた後、イオンクロマトグラフ法(ダイオネクス社; 2000i)で硫酸イオン(2価)を定量し、この値をスルホン酸基に換算し、顔料1g当たりのモル量( $\text{mmol/g}$ )として示した。

(カルボキシル化剤によってアニオン性基を導入した場合)

手法としては、ツアイゼル法を用いる。ジアゾメタンを適当な溶剤に溶かし込み、これを滴下することで顔料粒子表面の活性水素を全てメチル基に交換する。こうして処理した顔料に、比重1.7のヨウ化水素酸を加え加熱して、メチル基をヨウ化メチルとして気化させる。このヨウ化メチルの気体を硝酸銀溶液でトラップしてヨウ化メチル銀として沈殿させる。このヨウ化銀の重量より元のメチル基の量、即ち活性水素の量を測定し、顔料1g当たりのモル量( $\text{mmol/g}$ )として示した。すなわち、この顔料粒子表面の活性水素量は、カルボン酸基量に相当する。

## 【0181】

「アニオン性基を表面に有するブラック顔料粒子”P1”の作製」

カーボンブラック(三菱化学社製「MA-7」)15部をスルホラン200部中に混合し、アイガーマーターミルM250型(アイガー・ジャパン社製)で、ビーズ充填率70%及び回転数5000rpmの条件下で1時間分散し、分散した顔料ペーストと溶剤の混合液をエバポレーターに移し、30mmHg以下に減圧しながら、120℃に加熱して、系内に含まれる水分をできるだけ留去した後、150℃に温度制御した。次いで、三酸化硫黄25部を加えて6時間反応させ、反応終了後、過剰なスルホランで数回洗浄した後、水中に注ぎ濾過することで、ブラック顔料粒子”P1”を得た。

得られたブラック顔料粒子”P1”のアニオン性基(スルホン酸アニオン基)の導入量は、0.12 $\text{mmol/g}$ であった。

## 【0182】

「アニオン性基を表面に有するブラック顔料粒子”P2”の作製」

市販の酸性カーボンブラック「MA-100(三菱化学社)」300gを水1000mlに良く混合した後、これに次亜塩素酸ソーダ(有効塩素濃度12%)450gを滴下して、80℃で15時間攪拌した。得られたスラリーを東洋濾紙No. 2で濾過しながら、繰り返しイオン交換水で水洗した。水洗完了時の目安としては、濾紙を通過したイオン交換水に硝酸銀0.1規定水溶液を加えた場合に白濁がなくなるまで行った。この顔料スラリーを水2500mlに再分散し、電導度0.2マイクロシーメンス以下になるまで逆浸透膜で脱塩を行い、さらに顔料濃度15重量%程度になるよう濃縮した。

得られた表面処理顔料分散液を酸処理(塩酸水で酸性化)、濃縮、乾燥及び微粉碎して、粉末とした。得られたブラック顔料粒子”P2”のアニオン性基(カルボン酸アニオン基)の導入量は、2.8 $\text{mmol/g}$ であった。

## 【0183】

「アニオン性基を表面に有するシアン顔料粒子”P3”の作製」

フタロシアニン顔料(C. I. ピグメントブルー15:3)20部をキノリン500部と混合し、アイガーマーターミルM250型(アイガー・ジャパン社製)でビーズ充填率70%及び回転数5000rpmの条件下で2時間分散し、分散した顔料ペーストと溶剤の混合液をエバポレーターに移し、30mmHg以下に減圧しながら120℃に加熱し、系内に含まれる水分をできるだけ留去した後、160℃に温度制御した。次いで、スルホン化ピ



リジン錯体 20 部を加えて 8 時間反応させ、反応終了後に過剰なキノリンで数回洗浄した後に水中に注ぎ、濾過することで、親水性基（アニオン性基）を表面に有するシアン顔料粒子”P 3”を得た。

得られたシアン顔料粒子”P 3”のアニオン性基の導入量は、 $0.04 \text{ mmol/g}$ であった。

#### 【0184】

「アニオン性基を表面に有するイエロー顔料粒子”P 4”の作製」

前記「親水性基を表面に有するシアン顔料粒子”P 3”の作製」において、「フタロシアニン顔料(C. I. ピグメントブルー 15:3) 20 部」を「イソインドリノン顔料(C. I. ピグメントイエロー 110) 20 部」に代えた以外は、同様な処理方法により、アニオン性基を表面に有するイエロー顔料粒子”P 4”を得た。

得られたイエロー顔料粒子”P 4”のアニオン性基の導入量は、 $0.045 \text{ mmol/g}$ であった。

#### 【0185】

「親水性基（アニオン性基）を表面に有するマゼンタ顔料粒子”P 5”の作製」

前記「親水性基を表面に有するシアン顔料粒子”P 3”の作製」において、「フタロシアニン顔料(C. I. ピグメントブルー 15:3) 20 部」を「イソインドリノン顔料(C. I. ピグメントレッド 122) 20 部」に代えた以外は、同様な処理方法により、アニオン性基を表面に有するマゼンタ顔料粒子”P 5”を得た。

得られたイエロー顔料粒子”P 5”のアニオン性基の導入量は、 $0.06 \text{ mmol/g}$ であった。

#### 【0186】

マイクロカプセル化顔料”MCP 1”～”MCP 6”の製造

「マイクロカプセル化顔料”MCP 1”の製造」

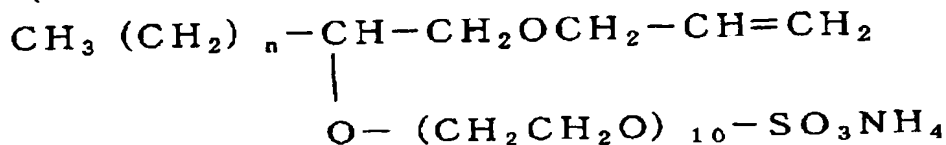
アニオン性基を表面に有するブラック顔料粒子”P 1” 15 g をイオン交換水 80 g に分散した水性分散液に、カチオン性重合性界面活性剤としてメタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライドを 0.4 g 添加して混合した後、超音波を 15 分間照射した。次いで、アニオン性重合性界面活性剤アクアロン KH-10 を 2.1 g とイオン交換水 20 g を添加して混合し、再び超音波を 30 分間照射した。これを、攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗、温度調整器、窒素導入管及び超音波発生器を備えた反応容器に投入した。反応容器の内温を  $80^{\circ}\text{C}$  に昇温した後、イオン交換水 10 g に重合開始剤として過硫酸カリウム 0.03 g を溶解した過硫酸カリウム水溶液を滴下し、窒素を導入しながら、 $80^{\circ}\text{C}$  で 6 時間重合した。重合終了後、 $2 \text{ mol/l}$  水酸化カリウム水溶液で pH を 8 に調製し、孔径  $1 \mu\text{m}$  のメンブレンフィルターで濾過し粗大粒子を除去して目的のマイクロカプセル化顔料”MCP 1”の分散液を得た。

得られた分散液をリーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラック UPA 150 を用いて体積平均粒子径を測定したところ、 $100 \text{ nm}$  であった。得られた分散液をイオン交換水で 100 倍に希釈し前処理を施して走査型電子顕微鏡で粒子を観察し、粒子の短径、長径、厚みを測定することによってアスペクト比および Z i n g g 指数を求めたところ、アスペクト比が 1.0、Z i n g g 指数が 1.0 であった。

#### 【0187】

##### 【化 17】

(KH-10)



#### 【0188】

## 「マイクロカプセル化顔料”MCP 2”の製造」

アニオン性基を表面に有するブラック顔料粒子”P 2”20 gをイオン交換水100 gに分散した水性分散液に、カチオン性重合性界面活性剤としてメタクリル酸ジメチルアミノエチルベンジルククロライドを7.9 g添加して混合した後、超音波を15分間照射した。次いで、アニオン性重合性界面活性剤アデカリアソープSE-10Nを24.4 gとイオン交換水20 gを添加して混合し、再び超音波を30分間照射した。これを、攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗、温度調整器、窒素導入管及び超音波発生器を備えた反応容器に投入した。反応容器の内温を80℃に昇温した後、イオン交換水30 gに重合開始剤として過硫酸カリウム1.0 gを溶解した過硫酸カリウム水溶液を滴下し、窒素を導入しながら、80℃で6時間重合した。重合終了後、2 mol/l水酸化カリウム水溶液でpHを8に調製し、孔径1 µmのメンブレンフィルターで濾過し粗大粒子を除去して目的のマイクロカプセル化顔料”MCP 2”の分散液を得た。

得られた分散液をリーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150を用いて体積平均粒子径を測定したところ、150 nmであった。得られた分散液をイオン交換水で100倍に希釈し前処理を施して走査型電子顕微鏡で粒子を観察し、粒子の短径、長径、厚みを測定することによってアスペクト比およびZ i n g g指数を求めたところ、アスペクト比が1.0、Z i n g g指数が1.0であった。

## 【0189】

## 「マイクロカプセル化顔料”MCP 3”の製造」

アニオン性基を表面に有するシアン顔料粒子”P 3”100 gをイオン交換水500 gに分散した水性分散液に、カチオン性重合性界面活性剤としてメタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルククロライドを0.91 g添加して混合した後、超音波を15分間照射した。次いで、アニオン性重合性界面活性剤アクアロンKH-5を6.72 gと親水性モノマーとして2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸を2.07 gとイオン交換水50 gを添加して混合し、再び超音波を30分間照射した。これを、攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗、温度調整器、窒素導入管及び超音波発生器を備えた反応容器に投入した。反応容器の内温を80℃に昇温した後、イオン交換水20 gに重合開始剤として過硫酸カリウム0.3 gを溶解した過硫酸カリウム水溶液を滴下し、窒素を導入しながら、80℃で6時間重合した。重合終了後、2 mol/l水酸化カリウム水溶液でpHを8に調製し、孔径1 µmのメンブレンフィルターで濾過し粗大粒子を除去して目的のマイクロカプセル化顔料”MCP 3”の分散液を得た。

得られた分散液をリーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150を用いて体積平均粒子径を測定したところ、150 nmであった。得られた分散液をイオン交換水で100倍に希釈し前処理を施して走査型電子顕微鏡で粒子を観察し、粒子の短径、長径、厚みを測定することによってアスペクト比およびZ i n g g指数を求めたところ、アスペクト比が1.0、Z i n g g指数が1.0であった。

## 【0190】

## 「マイクロカプセル化顔料”MCP 4”の製造」

アニオン性基を表面に有するイエロー顔料粒子”P 4”15 gをイオン交換水80 gに分散した水性分散液に、カチオン性重合性界面活性剤としてメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライドを0.28 g添加して混合した後、超音波を15分間照射した。次いで、アニオン性重合性界面活性剤アクアロンKH-10を1.58 gとイオン交換水20 gを添加して混合し、再び超音波を30分間照射した。これを、攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗、温度調整器、窒素導入管及び超音波発生器を備えた反応容器に投入した。反応容器の内温を80℃に昇温した後、イオン交換水10 gに重合開始剤として過硫酸カリウム0.05 gを溶解した過硫酸カリウム水溶液を滴下し、窒素を導入しながら、80℃で6時間重合した。重合終了後、2 mol/l水酸化カリウム水溶液でpHを8に調製し、孔径1 µmのメンブレンフィルターで濾過し粗大粒子を除去して目的のマイク

ロカプセル化顔料”MCP4”の分散液を得た。

得られた分散液をリーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150を用いて体積平均粒子径を測定したところ、150nmであった。得られた分散液をイオン交換水で100倍に希釈し前処理を施して走査型電子顕微鏡で粒子を観察し、粒子の短径、長径、厚みを測定することによってアスペクト比およびZingg指数を求めたところ、アスペクト比が1.0、Zingg指数が1.0であった。

#### 【0191】

「マイクロカプセル化顔料”MCP5”の製造」

アニオン性基を表面に有するマゼンタ顔料粒子”P5”100gをイオン交換水500gに分散した水性分散液に、カチオン性重合性界面活性剤としてメタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライドを1.25g添加して混合した後、超音波を15分間照射した。次いで、ベンジルメタクリレート12g、ドデシルメタクリレート8g、アニオン性重合性界面活性剤アクアロンKH-10を3.9gと親水性モノマーとして2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸を2.07gとイオン交換水50gを添加して混合し、再び超音波を30分間照射した。これを、攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗、温度調整器、窒素導入管及び超音波発生器を備えた反応容器に投入した。反応容器の内温を80℃に昇温した後、イオン交換水20gに重合開始剤として過硫酸カリウム0.6gを溶解した過硫酸カリウム水溶液を滴下し、窒素を導入しながら、80℃で6時間重合した。重合終了後、2mol/l水酸化カリウム水溶液でpHを8に調製し、孔径1μmのメンブレンフィルターで濾過し粗大粒子を除去して目的のマイクロカプセル化顔料”MCP5”の分散液を得た。

得られた分散液をリーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150を用いて体積平均粒子径を測定したところ、300nmであった。得られた分散液をイオン交換水で100倍に希釈し前処理を施して走査型電子顕微鏡で粒子を観察し、粒子の短径、長径、厚みを測定することによってアスペクト比およびZingg指数を求めたところ、アスペクト比が1.0、Zingg指数が1.0であった。得られた分散液を室温で乾燥させ、これを熱走査型熱量計（示差走査熱量計：DSC）DSC200（セイコー電子（株）製）を用いて被覆ポリマーのガラス転移点を測定したところ、-7℃であった。

#### 【0192】

「マイクロカプセル化顔料”MCP5B”の製造」

アニオン性基を表面に有するマゼンタ顔料粒子”P5”100gをイオン交換水500gに分散した水性分散液に、カチオン性重合性界面活性剤としてメタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライドを1.25g添加して混合した後、超音波を15分間照射して処理した。次いで、ベンジルメタクリレート12gとドデシルメタクリレート8gを混合して加え攪拌混合し、予めイオン交換水50gに溶解しておいたアニオン性重合性界面活性剤アクアロンKH-10を3.9gと親水性モノマーとして2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸2.07gを添加し、再び超音波を30分間照射して処理した。これを、攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗、温度調整器、窒素導入管及び超音波発生器を備えた反応容器に投入した。反応容器の内温を80℃に昇温した後、イオン交換水20gに重合開始剤として過硫酸カリウム0.6gを溶解した過硫酸カリウム水溶液を滴下し、窒素を導入しながら、80℃で6時間重合した。重合終了後、2mol/l水酸化カリウム水溶液でpHを8に調製し、孔径1μmのメンブレンフィルターで濾過し粗大粒子を除去して目的のマイクロカプセル化顔料”MCP5B”分散液を得た。

得られた分散液をリーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150を用いて体積平均粒子径を測定したところ、150nmであった。得られた分散液をイオン交換水で100倍に希釈し前処理を施して走査型電子顕微鏡で粒子を観察し、粒子の短径、長径、厚みを測定することによってアスペクト比およびZingg指数を求めたところ、アスペクト比が1.0、Zingg指数が1.0であ

った。得られた分散液を室温で乾燥させ、これを熱走査型熱量計（示差走査熱量計：DSC）DSC200（セイコー電子（株）製）を用いて被覆ポリマーのガラス転移点を測定したところ、 $-7^{\circ}\text{C}$ であった。

#### 【0193】

##### 「マイクロカプセル化顔料”MCP6”の製造」

アニオン性基を表面に有するブラック顔料粒子”P1”20gをイオン交換水80gに分散した水性分散液に、カチオン性重合性界面活性剤としてメタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライドを0.81g添加して混合した後、超音波を15分間照射した。次いで、イソボルニルメタクリレート2.45g、ラウリルメタクリレート2.55g、アニオン性重合性界面活性剤アクアロンKH-10を3.37gとイオン交換水30gを添加して混合し、再び超音波を30分間照射した。これを、攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗、温度調整器、窒素導入管及び超音波発生器を備えた反応容器に投入した。反応容器の内温を $80^{\circ}\text{C}$ に昇温した後、イオン交換水20gに重合開始剤として過硫酸カリウム0.3gを溶解した過硫酸カリウム水溶液を滴下し、窒素を導入しながら、 $80^{\circ}\text{C}$ で6時間重合した。重合終了後、2mol/l水酸化カリウム水溶液でpHを8に調製し、孔径 $1\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターで濾過し粗大粒子を除去して目的のマイクロカプセル化顔料”MCP6”の分散液を得た。

得られた分散液をリーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150を用いて体積平均粒子径を測定したところ、 $300\text{nm}$ であった。得られた分散液をイオン交換水で100倍に希釈し前処理を施して走査型電子顕微鏡で粒子を観察し、粒子の短径、長径、厚みを測定することによってアスペクト比およびZingg指数を求めたところ、アスペクト比が1.0、Zingg指数が1.0であった。得られた分散液を室温で乾燥させ、これを熱走査型熱量計（示差走査熱量計：DSC）DSC200（セイコー電子（株）製）を用いて被覆ポリマーのガラス転移点を測定したところ、 $5^{\circ}\text{C}$ であった。

#### 【0194】

##### 「マイクロカプセル化顔料”MCP6B”の製造」

アニオン性基を表面に有するブラック顔料粒子”P1”20gをイオン交換水80gに分散した水性分散液に、カチオン性重合性界面活性剤としてメタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライドを0.81g添加して混合した後、超音波を15分間照射して処理した。次いで、イソボルニルメタクリレート2.45gとラウリルメタクリレート2.55gを混合して加え攪拌混合し、予めイオン交換水30gに溶解しておいたアニオン性重合性界面活性剤アクアロンKH-10 3.37gを添加して混合し、再び超音波を30分間照射して処理した。これを、攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗、温度調整器、窒素導入管及び超音波発生器を備えた反応容器に投入した。反応容器の内温を $80^{\circ}\text{C}$ に昇温した後、イオン交換水20gに重合開始剤として過硫酸カリウム0.3gを溶解した過硫酸カリウム水溶液を滴下し、窒素を導入しながら、 $80^{\circ}\text{C}$ で6時間重合した。重合終了後、2mol/l水酸化カリウム水溶液でpHを8に調製し、孔径 $1\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターで濾過し粗大粒子を除去して目的のマイクロカプセル化顔料”MCP6B”分散液を得た。

得られた分散液をリーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150を用いて体積平均粒子径を測定したところ、 $150\text{nm}$ であった。得られた分散液をイオン交換水で100倍に希釈し前処理を施して走査型電子顕微鏡で粒子を観察し、粒子の短径、長径、厚みを測定することによってアスペクト比およびZingg指数を求めたところ、アスペクト比が1.0、Zingg指数が1.0であった。得られた分散液を室温で乾燥させ、これを熱走査型熱量計（示差走査熱量計：DSC）DSC200（セイコー電子（株）製）を用いて被覆ポリマーのガラス転移点を測定したところ、 $5^{\circ}\text{C}$ であった。

なお、マイクロカプセル化顔料”MCP5B”、“MCP6B”の各分散液中には副生成物である水溶性のオリゴマーやポリマーが少なく、用いたモノマーのポリマーへの転化率が高いものであった。

## 【0195】

## 「マイクロカプセル化顔料”MCP11”の製造」

アニオン性基を表面に有するシアン顔料粒子”P3”100gをイオン交換水500gに分散した水性分散液に、カチオン性重合性界面活性剤としてメタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライドを1.0g添加して混合した後、超音波を15分間照射して処理した。次いで、ベンジルメタクリレート17.3gとドデシルメタクリレート7.7gとジエチレングリコールジメタクリレート0.05gを混合して加え攪拌混合し、予めイオン交換水50gに溶解しておいたアニオン性重合性界面活性剤アクアロンKH-5を6.72gと親水性モノマーとして2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸2.07gを添加し、再び超音波を30分間照射して処理した。これを、攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗、温度調整器、窒素導入管及び超音波発生器を備えた反応容器に投入した。反応容器の内温を80℃に昇温した後、イオン交換水20gに重合開始剤として過硫酸カリウム0.6gを溶解した過硫酸カリウム水溶液を滴下し、窒素を導入しながら、80℃で6時間重合した。重合終了後、2mol/l水酸化カリウム水溶液でpHを8に調製し、孔径1μmのメンブレンフィルターで濾過し粗大粒子を除去して目的のマイクロカプセル化顔料”MCP11”分散液を得た。

得られた分散液をリーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150を用いて体積平均粒子径を測定したところ、110nmであった。得られた分散液をイオン交換水で100倍に希釈し前処理を施して走査型電子顕微鏡で粒子を観察し、粒子の短径、長径、厚みを測定することによってアスペクト比およびZingg指数を求めたところ、アスペクト比が1.0、Zingg指数が1.0であった。得られた分散液を室温で乾燥させ、これを熱走査型熱量計（示差走査熱量計：DSC）DSC200（セイコー電子（株）製）を用いて被覆ポリマーのガラス転移点を測定したところ、7℃であった。

## 【0196】

## 「マイクロカプセル化顔料”MCP12”の製造」

アニオン性基を表面に有するマゼンタ顔料粒子”P5”100gをイオン交換水500gに分散した水性分散液に、カチオン性重合性界面活性剤としてメタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライドを1.25g添加して混合した後、超音波を15分間照射して処理した。次いで、イソボルニルメタクリレート20gと1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート0.5gを混合して加え攪拌混合し、予めイオン交換水50gに溶解しておいたアニオン性重合性界面活性剤アクアロンKH-10を3.9gと親水性モノマーとして2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸2.07gを添加し、再び超音波を30分間照射して処理した。これを、攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗、温度調整器、窒素導入管及び超音波発生器を備えた反応容器に投入した。反応容器の内温を80℃に昇温した後、イオン交換水20gに重合開始剤として過硫酸カリウム0.6gを溶解した過硫酸カリウム水溶液を滴下し、窒素を導入しながら、80℃で6時間重合した。重合終了後、2mol/l水酸化カリウム水溶液でpHを8に調製し、孔径1μmのメンブレンフィルターで濾過し粗大粒子を除去して目的のマイクロカプセル化顔料”MCP12”分散液を得た。

得られた分散液をリーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150を用いて体積平均粒子径を測定したところ、100nmであった。得られた分散液をイオン交換水で100倍に希釈し前処理を施して走査型電子顕微鏡で粒子を観察し、粒子の短径、長径、厚みを測定することによってアスペクト比およびZingg指数を求めたところ、アスペクト比が1.0、Zingg指数が1.0であった。

## 【0197】

## 「マイクロカプセル化顔料”MCP13”の製造」

アニオン性基を表面に有するマゼンタ顔料粒子”P5”100gをイオン交換水500gに分散した水性分散液に、カチオン性重合性界面活性剤としてメタクリル酸ジメチルアミ

ノエチルメチルクロライドを 1.25 g 添加して混合した後、超音波を 15 分間照射して処理した。次いで、イソボルニルメタクリレート 12 g と 1,6-ヘキサジオールジメタクリレート 0.05 g とドデシルメタクリレート 8 g を混合して加え攪拌混合し、予めイオン交換水 50 g に溶解しておいたアニオン性重合性界面活性剤アクアロン KH-10 を 3.9 g と親水性モノマーとして 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 2.07 g を添加し、再び超音波を 30 分間照射して処理した。これを、攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗、温度調整器、窒素導入管及び超音波発生器を備えた反応容器に投入した。反応容器の内温を 80℃ に昇温した後、イオン交換水 20 g に重合開始剤として過硫酸カリウム 0.6 g を溶解した過硫酸カリウム水溶液を滴下し、窒素を導入しながら、80℃ で 6 時間重合した。重合終了後、2 mol/l 水酸化カリウム水溶液で pH を 8 に調製し、孔径 1  $\mu$ m のメンブレンフィルターで濾過し粗大粒子を除去して目的のマイクロカプセル化顔料 "MCP 13" 分散液を得た。

得られた分散液をリーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラック UPA 150 を用いて体積平均粒子径を測定したところ、110 nm であった。得られた分散液をイオン交換水で 100 倍に希釈し前処理を施して走査型電子顕微鏡で粒子を観察し、粒子の短径、長径、厚みを測定することによってアスペクト比および Z i n g g 指数を求めたところ、アスペクト比が 1.0、Z i n g g 指数が 1.0 であった。得られた分散液を室温で乾燥させ、これを熱走査型熱量計（示差走査熱量計：DSC）DSC 200（セイコー電子（株）製）を用いて被覆ポリマーのガラス転移点を測定したところ、2℃ であった。

#### 【0198】

「マイクロカプセル化顔料分散液 "MCP 14" の製造」

アニオン性基を表面に有するシアン顔料粒子 "P 3" 100 g をイオン交換水 500 g に分散した水性分散液に、カチオン性重合性界面活性剤としてメタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライドを 1.0 g 添加して混合した後、超音波を 15 分間照射した。次いで、アニオン性重合性界面活性剤アクアロン KH-5 を 7.0 g と親水性モノマーとして 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸を 2.0 g とイオン交換水 50 g を添加して混合し、再び超音波を 30 分間照射した。

これを、攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗、温度調整器、窒素導入管及び超音波発生器を備えた反応容器に投入した。反応容器の内温を 80℃ に昇温した後、イオン交換水 20 g に重合開始剤として過硫酸カリウム 0.3 g を溶解した過硫酸カリウム水溶液を滴下し、窒素を導入しながら、80℃ で 6 時間重合した。重合終了後、2 mol/l 水酸化カリウム水溶液で pH を 8 に調製し、孔径 1  $\mu$ m のメンブレンフィルターで濾過し粗大粒子を除去して目的のマイクロカプセル化顔料を含む分散液 "MCP 14" を得た。

#### 【0199】

得られたマイクロカプセル化顔料分散液 "MCP 14" の一部を遠心分離機にて 2000 回転で 30 分間遠心分離操作を行った。この操作により得られた上澄み液を 100 倍に希釈して分光光度計で 200 ~ 400 nm の吸光度を測定し、予め求めておいたメタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド、アクアロン KH-5 及び 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸の特定波長における検量線を用いて、上澄み液中のメタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド、アクアロン KH-5 及び 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸の溶解量を算出し、未反応量を求めた。メタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライドは仕込み量の 10 wt % が未反応であった。2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸は仕込み量の 10 wt % が未反応であった。アクアロン KH-5 は仕込み量の 40 wt % が未反応であった。

一方、得られたマイクロカプセル化顔料分散液 "MCP 14" を限外濾過装置でクロスフロー法による限外濾過を行った。限外濾過後の分散液の一部を上記と同様の方法で上澄み液中のメタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド、アクアロン KH-5 及び 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸の溶解量から未反応量を求めた。未反応物の濃度は、メタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド、2-アクリルアミ

ド-2-メチルプロパンスルホン酸、アクアロンKH-5合わせて10000ppm未満であった。

得られた分散液をリーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150で体積平均粒子径を測定したところ、100nmであった。

#### 【0200】

「マイクロカプセル化顔料分散液”MCP15”の製造」

アニオン性基を表面に有するマゼンタ顔料粒子”P5”100gをイオン交換水500gに分散した水性分散液に、カチオン性重合性界面活性剤としてメタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライドを2.0g添加して混合した後、超音波を15分間照射した。次いで、ベンジルメタクリレート12g、ドデシルメタクリレート8g、アニオン性重合性界面活性剤アクアロンKH-10を4.0gと親水性モノマーとして2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸を2.0gとイオン交換水50gを添加して混合し、再び超音波を30分間照射した。

これを、攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗、温度調整器、窒素導入管及び超音波発生器を備えた反応容器に投入した。反応容器の内温を80℃に昇温した後、イオン交換水20gに重合開始剤として過硫酸カリウム0.6gを溶解した過硫酸カリウム水溶液を滴下し、窒素を導入しながら、80℃で6時間重合した。重合終了後、2mol/l水酸化カリウム水溶液でpHを8に調製し、孔径1μmのメンブレンフィルターで濾過し粗大粒子を除去して目的のマイクロカプセル化顔料を含む分散液”MCP15”を得た。

#### 【0201】

得られたマイクロカプセル化顔料分散液”MCP15”の一部を遠心分離機にて2000回転で30分間遠心分離操作を行った。この操作により得られた上澄み液を100倍に希釈して分光光度計で200~400nmの吸光度を測定し、予め求めておいたメタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド、アクアロンKH-10及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸の特定波長における検量線を用いて、上澄み液中のメタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド、アクアロンKH-10及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸の溶解量を算出し、未反応量を求めた。メタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライドは仕込み量の10wt%が未反応であった。2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸は仕込み量の10wt%が未反応であった。アクアロンKH-10は仕込み量の40wt%が未反応であった。また、分散液”MCP15”の一部をn-ヘキサンと混合し、有機溶媒相を採取して分光光度計で200~400nmの吸光度を測定し、予め求めておいたベンジルメタクリレート、ドデシルメタクリレートの特定波長における検量線を用いてn-ヘキサン抽出液中のベンジルメタクリレート、ドデシルメタクリレートの溶解量から未反応量を求めた。ベンジルメタクリレートは仕込み量の10wt%が未反応であった。ドデシルメタクリレートは仕込み量の10wt%が未反応であった。

#### 【0202】

一方、得られたマイクロカプセル化顔料分散液”MCP15”を限外濾過装置でクロスフロー法による限外濾過を行った。限外濾過後の分散液の一部を上記と同様の方法で上澄み液中のメタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド、アクアロンKH-5及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸の溶解量から未反応量を求めた。また、限外濾過後の分散液の一部をn-ヘキサンと混合し、有機溶媒相を採取して分光光度計で200~400nmの吸光度を測定し、予め求めておいたベンジルメタクリレート、ドデシルメタクリレートの特定波長における検量線を用いてn-ヘキサン抽出液中のベンジルメタクリレート、ドデシルメタクリレートの溶解量から未反応量を求めた。未反応物の濃度は、メタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アクアロンKH-10及びベンジルメタクリレート、ドデシルメタクリレートとを合わせて10000ppm未満であった。

得られた分散液をリーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機

マイクロトラック UPA150 で体積平均粒子径を測定したところ、100 nm であった。また、得られたポリマーエマルジョンを室温で乾燥させ、これを熱走査型熱量計（示差走査熱量計：DSC）DSC200（セイコー電子（株）製）を用いてガラス転移点を測定したところ、 $-7^{\circ}\text{C}$  であった。

#### 【0203】

マイクロカプセル化顔料“MCP1”～“MCP6B”及び“MCP11”～“MCP15”のアスペクト比及び Z i n g g 指数を測定した結果、アスペクト比及び Z i n g g 指数は全て 1.0 であり、真球に近い形状であった。

#### 【0204】

「マイクロカプセル化顔料“MCP7”～“MCP10”の製造」

MCP7（マイクロカプセル化ブラック顔料）、MCP8（マイクロカプセル化シアン顔料）、MCP9（マイクロカプセル化マゼンタ顔料）、MCP10（マイクロカプセル化イエロー顔料）を、特開平10-140065号公報に記載の方法に準じて製造した。

#### 【0205】

「“MCP7”の製造」

フラスコにメチルエチルケトン 250 g を仕込み、窒素シール下に、攪拌しながら、 $75^{\circ}\text{C}$  まで昇温させ、*n*-ブチルメタクリレート 85 g、*n*-ブチルアクリレート 90 g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 40 g、メタクリル酸 25 g 及び重合開始剤パーブチル O（日本油脂（株）製の *t* e r t -ブチルパーオキシオクトエート）20 g から成る混合液を 2 時間かけて滴下し、更に 15 時間反応させて、ビニル系ポリマーの溶液を得た。

上記のポリマー溶液 8 g をステンレス製ビーカーに、ジメチルエタノールアミン 0.4 g とブラック顔料（三菱化学製 MA-100）8 g とともに加え、さらにイオン交換水を加えて総量が 40 g となるようにし、平均粒子径が 0.5  $\mu\text{m}$  のジルコニアビーズ 250 g を加えて、サンドミルを用いて、4 時間混練を行った。混練終了後に、ジルコニアビーズを濾別して、塩基で中和されたカルボキシル基を有するポリマーと顔料から成る分散体を水に分散したものを得た。これを、常温で、分散機で攪拌しながら、1 規定塩酸を樹脂が不溶化して顔料に固着するまで添加した。この時の pH は 3～5 であった。ポリマーの固着した顔料を含有する水性媒体を吸引濾過し、水洗して、含水ケーキを得た。この含水ケーキを分散機で攪拌しながら、分散体の pH が 8.5～9.5 となるまで 10% NaOH 水溶液を加え、1 時間攪拌を続けた後に、イオン交換水を加えて、固形分濃度が 20% となるように調整して、カーボンブラックのマイクロカプセル化顔料 MCP7 を得た。アスペクト比は 1.4、Z i n g g 指数は、1.4 であった。

#### 【0206】

「“MCP8”の製造」

フラスコにメチルエチルケトン 250 g を仕込み、窒素シール下に、攪拌しながら、 $75^{\circ}\text{C}$  まで昇温させ、*n*-ブチルメタクリレート 155 g、*n*-ブチルアクリレート 20 g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 35 g、メタクリル酸 40 g 及び重合開始剤パーブチル O 5 g から成る混合液を 2 時間かけて滴下し、更に 15 時間反応させて、ビニル系ポリマーの溶液を得た。

上記のポリマー溶液 10 g と、シアン顔料（C. I. ピグメント・ブルー 15：3）7 g、メチルエチルケトン 40 g、平均粒子径が 0.5  $\mu\text{m}$  のセラミック・ビーズ 150 g を、ステンレス製容器に入れ、ビーズミル分散機を用いて分散させた後、セラミック・ビーズを濾別して、マイクロカプセル化顔料用ペーストを調製した。

次に、上記のマイクロカプセル化顔料用ペースト 20 g とジエタノールアミン 0.2 g を混合して有機溶媒相とし、この有機溶媒相を超音波照射しながら攪拌しているところへ、イオン交換水 25 g を 20 分間かけて滴下し転相乳化させて、マイクロカプセル化顔料含有水性分散液を得た。

更に、このマイクロカプセル化顔料含有水性分散液を、 $85^{\circ}\text{C}$  で蒸留することによって溶剤を留去させた。このようにして、C. I. ピグメントブルー 15：3 のマイクロカプ



セル化顔料MCP8を行た。アスペクト比は1.4、Z i n g g指数は、1.4であった。

#### 【0207】

##### 「MCP9」の製造

フラスコにメチルエチルケトン250gを仕込み、窒素シール下に、攪拌しながら、75℃まで昇温させ、n-ブチルメタクリレート170g、n-ブチルアクリレート58g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート35g、アクリル酸35g及び重合開始剤パーブチルO 20gから成る混合液を2時間かけて滴下し、更に15時間反応させて、ビニル系ポリマーの溶液を得た。

上記のポリマー溶液15gをステンレス製ビーカーに、ジメチルエタノールアミン0.8gとマゼンタ顔料(C. I. ピグメントレッド122)15gとともに加え、さらにイオン交換水を加えて総量が75gとなるようにし、平均粒子径が0.5nmのジルコニアビーズ250gを加えて、サンドミルを用いて、4時間混練を行った。混練終了後に、ジルコニアビーズを濾別して、塩基で中和されたカルボキシル基を有するポリマーと顔料から成る分散体を水に分散したものを得た。これを、常温で攪拌しながら、1規定塩酸を樹脂が不溶化して顔料に固着するまで添加した。この時のpHは3~5であった。ポリマーの固着した顔料を含有する水性媒体を吸引濾過し、水洗して、含水ケーキを得た。この含水ケーキを分散機で攪拌しながら、分散体のpHが8.5~9.5となるまで10%NaOH水溶液を加え、1時間攪拌を続けた後に、イオン交換水を加えて、固形分濃度が20%となるように調整して、C. I. ピグメントレッド122のマイクロカプセル化顔料MCP9を得た。アスペクト比は1.4、Z i n g g指数は、1.4であった。

#### 【0208】

##### 「MCP10」の製造

フラスコにメチルエチルケトン250gを仕込み、窒素シール下に、攪拌しながら、75℃まで昇温させ、n-ブチルメタクリレート170g、n-ブチルアクリレート5g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート35g、アクリル酸35g及び重合開始剤パーブチルO 20gから成る混合液を2時間かけて滴下し、更に15時間反応させて、ビニル系ポリマーの溶液を得た。

上記のポリマー溶液15gをステンレス製ビーカーに、ジメチルエタノールアミン0.8gとイエロー顔料(C. I. ピグメントイエロー110)15gとともに加え、さらにイオン交換水を加えて総量が75gとなるようにし、平均粒子径が0.5mmのジルコニアビーズ250gを加えて、サンドミルを用いて、4時間混練を行った。混練終了後に、ジルコニアビーズを濾別して、塩基で中和されたカルボキシル基を有するポリマーと顔料から成る分散体を水に分散したものを得た。これを、常温で、分散機で攪拌しながら、1規定塩酸を樹脂が不溶化して顔料に固着するまで添加した。この時のpHは3~5であった。ポリマーの固着した顔料を含有する水性媒体を吸引濾過し、水洗して、含水ケーキを得た。この含水ケーキを分散機で攪拌しながら、分散体のpHが8.5~9.5となるまで10%NaOH水溶液を加え、1時間攪拌を続けた後に、イオン交換水を加えて、固形分濃度が20%となるように調整して、C. I. ピグメントイエロー110のマイクロカプセル化顔料MCP10を得た。アスペクト比は1.4、Z i n g g指数は、1.4であった。

#### 【0209】

以上のように、実施例のマイクロカプセル化顔料「MCP1」~「MCP6B」「MCP11」~「MCP13」は、アスペクト比が1.0かつZ i n g g指数が1.0であり、真球状であったのに対し、比較例のマイクロカプセル化顔料「MCP7」~「MCP10」のアスペクト比が1.3より大きく、Z i n g g指数は、1.3より大きくなり、真球状ではなかった。なお、アスペクト比及びZ i n g g指数は、水性分散液をイオン交換水で100倍に希釈し、乾燥させて、透過型電子顕微鏡(TEM)および走査型電子顕微鏡(SEM)で粒子を観察し、粒子の短径、長径、厚みを測定することによって求めた。

#### 【0210】

## 「ポリマー微粒子 1 ~ 4」の製造

## 「ポリマー微粒子 1」の製造

攪拌機、還流コンデンサー、滴下装置、および温度計を備えた反応容器に、イオン交換水 90 g およびアニオン性重合性界面活性剤アクアロン KH-5 を 1 g 仕込み、攪拌下に窒素置換しながら 70℃ まで昇温した。内温を 70℃ に保持して、重合開始剤として過硫酸カリウム 2 g を添加し溶解後、予めイオン交換水 45 g にアニオン性重合性界面活性剤アクアロン KH-5 を 1 g とスチレン 43.5 g、*n*-ブチルアクリレート 47.5 g、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 5 g を攪拌して得た乳化物を、反応容器内に連続的に 3 時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに 3 時間反応させた。得られたポリマーエマルションを常温まで冷却した後、イオン交換水と 2 mol/l 水酸化カリウム水溶液を添加して固形分 35 重量%、pH 8 に調製した。得られたポリマーエマルションのポリマー微粒子の濃度を 0.1 重量% に調製し、その 3 容量と 1 mol/l 硝酸マグネシウム水溶液 1 容量とを分光光度計 U-3300 (日立製作所製) のセル内で接触させ、波長 700 nm における透過率が初期値の 50% となる時間が 90 秒であった。

また、リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラック UPA 150 で体積平均粒子径を測定したところ、100 nm であった。また、得られたポリマーエマルションを室温で乾燥させ、これを熱走査型熱量計 (示差走査熱量計: DSC) DSC 200 (セイコー電子 (株) 製) を用いてガラス転移点を測定したところ、0℃ であった。また、最低成膜温度は、10℃ であった。また、得られたポリマーエマルションのポリマー微粒子の濃度を 10 重量% に調製し、これとテフロン板との接触角を測定したところ、85° であった。また、得られたポリマーエマルションの表面張力を表面張力計 CBVP-Z (協和界面科学製) で測定したところ、 $55 \times 10^{-3} \text{ N/m}$  (55 dyne/cm) であった。

## 【0211】

## 「ポリマー微粒子 2」の製造

攪拌機、還流コンデンサー、滴下装置、および温度計を備えた反応容器に、イオン交換水 90 g およびアニオン性重合性界面活性剤アクアロン KH-5 を 1 g 仕込み、攪拌下に窒素置換しながら 70℃ まで昇温した。内温を 70℃ に保持して、重合開始剤として過硫酸カリウム 2 g を添加し溶解後、予めイオン交換水 45 g にアニオン性重合性界面活性剤アクアロン KH-5 を 1 g とスチレン 43.5 g、*n*-ブチルアクリレート 47.5 g、ジエチレングリコールジメタクリレート 0.3 g、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 5 g を攪拌して得た乳化物を、反応容器内に連続的に 3 時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに 3 時間反応させた。得られたポリマーエマルションを常温まで冷却した後、イオン交換水と 2 mol/l 水酸化カリウム水溶液を添加して固形分 35 重量%、pH 8 に調製した。得られたポリマーエマルションのポリマー微粒子の濃度を 0.1 重量% に調製し、その 3 容量と 1 mol/l 硝酸マグネシウム水溶液 1 容量とを分光光度計 U-3300 (日立製作所製) のセル内で接触させ、波長 700 nm における透過率が初期値の 50% となる時間が 80 秒であった。また、リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラック UPA 150 で体積平均粒子径を測定したところ、100 nm であった。

また、得られたポリマーエマルションを室温で乾燥させ、これを熱走査型熱量計 (示差走査熱量計: DSC) DSC 200 (セイコー電子 (株) 製) を用いてガラス転移点を測定したところ、3℃ であった。また、最低成膜温度は、15℃ であった。また、得られたポリマーエマルションのポリマー微粒子の濃度を 10 重量% に調製し、これとテフロン板との接触角を測定したところ、89° であった。また、得られたポリマーエマルションの表面張力を表面張力計 CBVP-Z (協和界面科学製) で測定したところ、 $57 \times 10^{-3} \text{ N/m}$  (57 dyne/cm) であった。

## 【0212】

## 「ポリマー微粒子 3」の製造

攪拌機、還流コンデンサー、滴下装置、および温度計を備えた反応容器に、イオン交換

水 90 g およびアニオン性重合性界面活性剤アクアロン KH-5 を 1 g 仕込み、攪拌下に窒素置換しながら 70℃ まで昇温した。内温を 70℃ に保持して、重合開始剤として過硫酸カリウム 2 g を添加し溶解後、予めイオン交換水 45 g にアニオン性重合性界面活性剤アクアロン KH-5 を 1 g とスチレン 43.5 g、*n*-ブチルアクリレート 47.5 g、エチレングリコールジメタクリレート 3 g、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 5 g を攪拌して得た乳化物を、反応容器内に連続的に 3 時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに 3 時間反応させた。得られたポリマーエマルジョンを常温まで冷却した後、イオン交換水と 2 mol/l 水酸化カリウム水溶液を添加して固形分 35 重量%、pH 8 に調製した。得られたポリマーエマルジョンのポリマー微粒子の濃度を 0.1 重量%に調製し、その 3 容量と 1 mol/l 硝酸マグネシウム水溶液 1 容量とを分光光度計 U-3300 (日立製作所製) のセル内で接触させ、波長 700 nm における透過率が初期値の 50% となる時間が 10 秒であった。

また、リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラック UPA150 で体積平均粒子径を測定したところ、90 nm であった。また、得られたポリマーエマルジョンを室温で乾燥させ、これを熱走査型熱量計 (示差走査熱量計: DSC) DSC200 (セイコー電子 (株) 製) を用いてガラス転移点を測定したところ、8℃ であった。また、最低成膜温度は、20℃ であった。また、得られたポリマーエマルジョンのポリマー微粒子の濃度を 10 重量% に調製し、これとテフロン板との接触角を測定したところ、110° であった。また、得られたポリマーエマルジョンの表面張力を表面張力計 CBVP-Z (協和界面科学製) で測定したところ、 $59 \times 10^{-3} \text{ N/m}$  (59 dyne/cm) であった。

#### 【0213】

##### 「ポリマー微粒子 4」の製造

攪拌機、還流コンデンサー、滴下装置、および温度計を備えた反応容器に、イオン交換水 900 g およびラウリル硫酸ナトリウム 4 g を仕込み、攪拌下に窒素置換しながら 70℃ まで昇温した。内温を 70℃ に保ち、重合開始剤として過硫酸カリウム 2 g を添加し溶解後、予めイオン交換水 450 g、ラウリル硫酸ナトリウム 3 g にアクリルアミド 20 g にスチレン 43.5 g、*n*-ブチルアクリレート 47.5 g、およびメタクリル酸 30 g を攪拌して得た乳化物を、反応容器内に連続的に 3 時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに 3 時間反応させた。得られた水性エマルジョンを常温まで冷却した後、イオン交換水とアンモニア水とを添加して固形分 40 重量%、pH 8 に調製した。得られたポリマーエマルジョンを常温まで冷却した後、イオン交換水と 2 mol/l 水酸化カリウム水溶液を添加して固形分 35 重量%、pH 8 に調製した。得られたポリマーエマルジョンのポリマー微粒子の濃度を 0.1 重量% に調製し、その 3 容量と 1 mol/l 硝酸マグネシウム水溶液 1 容量とを分光光度計 U-3300 (日立製作所製) のセル内で接触させ、波長 700 nm における透過率が初期値の 50% となる時間が 70 秒であった。

また、リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラック UPA150 で体積平均粒子径を測定したところ、90 nm であった。また、得られたポリマーエマルジョンを室温で乾燥させ、これを熱走査型熱量計 (示差走査熱量計: DSC) DSC200 (セイコー電子 (株) 製) を用いてガラス転移点を測定したところ、12℃ であった。また、最低成膜温度は、22℃ であった。また、得られたポリマーエマルジョンのポリマー微粒子の濃度を 10 重量% に調製し、これとテフロン板との接触角を測定したところ、89° であった。また、得られたポリマーエマルジョンの表面張力を表面張力計 CBVP-Z (協和界面科学製) で測定したところ、 $57 \times 10^{-3} \text{ N/m}$  (57 dyne/cm) であった。

#### 【0214】

##### 「インクジェット記録用インクの作製; 実施例 1~30」

表 1~表 4 に示す組成に基づいて、実施例 1~30 のインクジェット記録用インクを調製した。

#### 【0215】

【表 1】

表 1 実施例のインクジェット記録用インクのインク組成

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例7B	実施例8	実施例9	実施例9B
マイクログラブセル	8	8	8								
化顔料				8							
MCP1											
MCP2											
MCP3				8							
MCP4					8						
MCP5						8					
MCP5B							8				
MCP6									8	8	
MCP6B											8
グリセリン	15	13	13	14	13	13	13	13	15	13	13
ジエチレングリコールモノブチルエーテル		5			5		5	5		5	5
トリエチレングリコールモノブチルエーテル			5	5		5					
1, 2-ヘキサジオール			3	4	5	3	5	5		2	2
トリメチロールプロパン	5	7			8	4	8	8	7	8	8
1, 2, 8-ヘキサトリオール			7	7		4					
2-ピロリドン	2			2	2	1	2	2	2		
オルフィンE1010		1		1	1		1	1		1	1
サーフィノール465			1			1					
pH調整剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
防腐剤	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量

添加量は何れも重量%で示す。  
マイクログラブセル化顔料は固形分濃度で示す。

【0 2 1 6】

【表 2】

表2 実施例のインクジェット記録用インクのインク組成

	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
マイクロカプセル化顔料	MCP1	8					
	MCP2		8				
	MCP3			8			
	MCP4						
	MCP5			8			
	MCP5B				8		
	MCP6B					8	
湿潤剤	グリセリン	13	13	13	13	13	8
浸透剤	ジエチレングリコールモノブチルエーテル	5		5		5	13
	トリエチレングリコールモノブチルエーテル		5		5		5
	1, 2-ヘキサンジオール		3	5	3	5	2
固体湿潤剤	トリメチロールプロパン	7		7	5	8	6
	1, 2, 8-ヘキサントリオール		7				
極性溶媒	2-ピロリドン			1		2	1
pH調整剤	水酸化カリウム	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
防腐剤	プロキセルXL-2	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
水	イオン交換水	残量	残量	残量	残量	残量	残量

添加量は何れも重量％で示す。  
マイクロカプセル化顔料は固形分濃度で示す。

【表 3】

表3 実施例のインクジェット記録用インクのインク組成

	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例24B
マイクロカプセル化顔料	MCP11	MCP12	MCP13						
溶剤									
溶剤									
グリセリン									
ジエチレングリコールモノブチルエーテル									
トリエチレングリコールモノブチルエーテル									
1,2-ヘキサジオール									
トリメチロールプロパン									
1,2,8-ヘキサトリオール									
キシリトール									
2-ピロリドン									
オルフィンE1010									
サーフイノール465									
水酸化カリウム									
プロキセルXL-2									
イオン交換水									

添加量は何れも重量%で示す。  
マイクロカプセル化顔料は固形分濃度で示す。

【 0 2 1 8 】

【表 4】

表4 実施例のインクジェット記録用インクのインク組成

	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30
マイクロカプセル化顔料	5	5				5
			5			
				5		
					5	
ポリマー微粒子						
	3			3	5	
		3				
			3		3	
						3
グリセリン	13	13	13	13	13	13
ジェチレングリコールモノブチルエーテル	5	5			5	5
トリエチレングリコールモノブチルエーテル			5	5		
1,2-ヘキサジオール	3	3	3	3	3	3
トリメチロールプロパン	7	7	7	7	5	7
1,2,8-ヘキサトリオール			7		2	
2-ピロリドン				1		
界面活性剤		1		1	1	1
オルフィンE1010						
サーフィノール465			1			
pH調整剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
水酸化カリウム						
防腐剤	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
イオン交換水	残量	残量	残量	残量	残量	残量

添加量は何れも重量%で示す。  
マイクロカプセル化顔料は固形分濃度で示す。

【0219】

「比較例1～26」

表5～8に示す組成に基づいて、比較例1～26のインクジェット記録用インクを調製した。

【0220】

【表 5】

表5 比較例のインクジェット記録用インクのインク組成

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
マイクログラセル	4				8			
化顔料	MCP7							
	MCP8	2				4		
	MCP9		2				8	
	MCP10			2				6
湿潤剤	グリセリン	15	12	12	15	10	10	15
	ジエチレングリコール					5	5	
浸透剤	ジエチレングリコールモノブチルエーテル	6			7.5		6	
	1,2-ヘキサジオール							
	1,2-ヘキサジオール		6	6		7.5		6
界面活性剤	サーファノール465	1	1	0.5	1	1	1	1
	ポリオキシエチレンノニルアルコール				0.5	0.5		
pH調整剤	水酸化カリウム							0.1
	アロパノールアミン	2	3	3	3	3	3	
	プロキセルXL	0.05	0.05		0.05		0.05	
防腐剤	4,4'-ジメチルオキシサリジシン							
	イオン交換水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
水								

添加量は何れも重量%で示す。  
マイクログラセル化顔料は固形分濃度で示す。

【 0 2 2 1 】



【表 6】

表6 比較例のインクジェット記録用インクのインク組成

		比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13
顔料	P1	6				
	P2		4			
	P3			6		
	P4				10	
	P5					8
湿潤剤	グリセリン	15	10	10	12	15
	ジエチレングリコール		2	2		
浸透剤	ジエチレングリコールモノブチルエーテル	6	3		7.5	
	1, 2-ヘキサンジオール		3	6		7.5
	サーフィノール465	1	1	1	1	1
界面活性剤	ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル			0.5	0.5	
	水酸化カリウム	0.5	0.5			
pH調整剤	プロパノールアミン			1	1	1
防腐剤	プロキセルXL	0.05	0.05			0.05
	4, 4-ジメチルオキサゾリジン			1	1	
水	イオン交換水	残量	残量	残量	残量	残量

添加量は何れも重量%で示す。  
マイクロカブセル化顔料は固形分濃度で示す。

【 0 2 2 2 】

【表 7】

表 7 比較例のインクジェット記録用インクのインク組成		比較例14	比較例15	比較例16	比較例17	比較例18
顔料	カーボンブラック	8	6			
	C.I.ピグメントレッド 122			6		
	C.I.ピグメントブルー 15:3				6	
	C.I.ピグメントイエロー 185					6
スチレン-アクリル酸共重合体のアンモニウム塩 (分子量7000、ポリマー成分38%)		1	1	1	1	1
グリセリン		15	10	10	15	10
ジエチレングリコール		10	8	8	10	8
1,2-ヘキサジオール						5
2-ピロリドン			2	2		2
オルフィンE1010			1	1		
水酸化カリウム		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
プロキセルXL-2		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
イオン交換水		残量	残量	残量	残量	残量

添加量は何れも重量%で示す。  
マイクロカプセル化顔料は固形分濃度で示す。

【 0 2 2 3 】

【表8】

表8 比較例のインクジェット記録用インクのインク組成

	比較例19	比較例20	比較例21	比較例22	比較例23	比較例24	比較例25	比較例26
	4				8			
マイクログラビアセル化顔料	MCP7(フлак)							
	MCP8(シア)	3			8			
	MCP9(マセナ)		3				8	
	MCP10(イロ)			3				8
グリセリン	15	15	15	15	15	10	10	15
ジエチレングリコール						5	5	
トリメチロールプロパン						6	6	6
ジエチレングリコールモノブチルエーテル					8			
1,3-ジメチル-2-イミダゾリジン			2	2				
2-ヒドロキシ	2	2						
サフイール465	1	1	1	1	1	1	1	1
水酸化カリウム	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
フロキセルXL-2		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
イオン交換水	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量

【0224】

「評価」

実施例1～30，比較例1～26のインクジェット記録用インク、並びに、これらのインクを用いて印刷した記録物の評価を、下記に示す方法により行った。

【0225】

評価1-1：分散性1

実施例及び比較例のインクジェット記録用インクを20℃でレオメータ Paar P

h y s i c a社製のP h y s i c a M C R 3 0 0でコーン半径37.50mm、コーン角1度、測定ギャップ0.05mmのコーンプレート(P a a r P h y s i c a社製C P 7 5-1)を用いて、角速度を0.5rad/secから5rad/secまで印加したときの各角速度における貯蔵剛性率(Pa)を測定した。そして、0.6rad/secの時の貯蔵弾性率を $G'_{\omega=0.6}$ 、0.8rad/secの時の貯蔵弾性率を $G'_{\omega=0.8}$ とした。以下の基準でインクの分散性を評価した。

#### 【0226】

A:  $(\log G'_{\omega=0.8} - \log G'_{\omega=0.6}) / (\log 0.8 - \log 0.6)$  の値が1.8~2.0である。

B:  $(\log G'_{\omega=0.8} - \log G'_{\omega=0.6}) / (\log 0.8 - \log 0.6)$  の値が1.6~1.8である。

C:  $(\log G'_{\omega=0.8} - \log G'_{\omega=0.6}) / (\log 0.8 - \log 0.6)$  の値が1.2~1.6である。

D:  $(\log G'_{\omega=0.8} - \log G'_{\omega=0.6}) / (\log 0.8 - \log 0.6)$  の値が1.2より小さい。

#### 【0227】

##### 評価1-2: 分散性2

実施例及び比較例のインクジェット記録用インクを20℃でローリングボール式粘度計AMVnで内径0.9mmのキャピラリーと直径0.794mm、密度7.850g/cm<sup>3</sup>の鋼球を用いて、傾斜角度が70°、60°、50°、40°、30°のときの粘度を測定し、横軸を $\sin \theta$ とし、縦軸を粘度としてプロットして得た $\sin \theta$ -粘度曲線における勾配を求めた。以下の基準でインクの分散性を評価した。

#### 【0228】

A:  $\sin \theta$ -粘度曲線における勾配が0~-0.05であり、ニュートン性を示し、特に良好な分散性を示す。

B:  $\sin \theta$ -粘度曲線における勾配が-0.05~-0.1であり、ニュートン性に近く、Aに次いで良好な分散性を示す。

C:  $\sin \theta$ -粘度曲線における勾配が-0.1~-0.15であり、非ニュートン性を示すが、分散性はやや良い。

D:  $\sin \theta$ -粘度曲線における勾配が-0.15より小さく、非ニュートン性を示し、沈降が起こり易く、分散性が良くない。

#### 【0229】

##### 評価2: 分散安定性

実施例及び比較例のインクジェット記録用インクをガラス製のサンプル瓶に入れ密栓後、それぞれ60℃で2週間放置して、放置前後でのインクの粘度について調べた。測定は、レオメータ P a a r P h y s i c a社製のP h y s i c a M C R 3 0 0でコーン半径37.50mm、コーン角1度、測定ギャップ0.05mmのコーンプレート(P a a r P h y s i c a社製C P 7 5-1)を用いて、20℃で、剪断速度が150S<sup>-1</sup>における粘度を測定した。得られた結果を以下の基準で評価した。

A: 変化量が±0.1mPa·s未満のもの。

B: 変化量が±0.1以上0.3mPa·s未満のもの。

C: 変化量が±0.3mPa·s以上のもの。

#### 【0230】

##### 評価3: 沈降性

実施例及び比較例のインクジェット記録用インクについて、インク中の着色剤の沈降性をサンプルの高さ方向の後方散乱光と透過光の強度分布から沈降性を評価することのできるFORMUL ACTION社製のTURBISCAN 2000を用いて、20℃で測定した。FORMUL ACTION社製TURBISCAN 2000の測定原理を以下に示す。この装置は、該装置の所定の位置にインクを入れたガラス管をセットして測定を開始すると、このガラス管の周り(径方向)を取り巻くように設置されたステージが

ガラス管に沿って上下方向に移動する仕組みとなっており、該ステージ上に設置された光源と散乱光および透過光の検出器が、ステージの上下動に合わせて、このガラス管の縦方向に対し散乱光・透過光の強度分布を  $40\mu\text{m}$  のピッチで測定し、この動作を任意の時間間隔で繰り返すことによって粒子の移動や粒子径の変化があった場合に光の強度として経時的に観測することができる測定装置である。

評価は以下の基準で行った。

A: 2週間経過後にも沈降現象が見られなかった。

B: 2週間経過後に沈降現象が見られた。

#### 【0231】

評価4: 印刷濃度

実施例及び比較例のインクジェット記録用インクをインクカートリッジに充填し、これをインクジェットプリンタPM-720C（セイコーエプソン株式会社製）に装填して、普通紙のXerox P紙、Xerox 4024紙（ゼロックス社製）に、ベタ印刷を行い、このベタ印刷部分の濃度を分光光度計（グレッタグマクベス社製、GRETAG SP-50）で測定し、得られた結果を下記に示す基準により評価した。

（ブラックインクの場合）

AA: ブラックインクのOD値: 1.5以上

A: ブラックインクのOD値: 1.4以上1.5未満

B: ブラックインクのOD値: 1.3以上1.4未満

C: ブラックインクのOD値: 1.3未満

（カラーインクの場合）

AA: カラーインクのOD値: 1.25以上

A: カラーインクのOD値: 1.2以上1.25未満

B: カラーインクのOD値: 1.15以上1.2未満

C: カラーインクのOD値: 1.15未満

#### 【0232】

評価5: 印字品質

実施例及び比較例のインクジェット記録用インクをインクカートリッジに充填し、これをインクジェットプリンタPM-720C（セイコーエプソン株式会社製）に装填して、以下の普通紙各紙（再生紙を一部含む。）にアルファベットの大文字と小文字の各24文字を印刷し、目視での観察を行い、以下の基準で評価した。

AA: 全紙に滲みの発生が無い。

A: 全紙に滲みの発生がほとんど無い。

B: 2～3紙に僅かに滲みの発生が観察されるのみである。

C: 全紙で僅かに滲みの発生が観察される。

D: 全紙で滲みの発生が多い。

評価に用いた印刷用紙は、Conqueror紙、Favorit紙、Modo紙、Rapid Copy紙、EPSON EPP紙、Xerox P紙、Xerox 4024紙、Xerox 10紙、Neenah Bond紙、Ricopy 6200紙、やまゆり（再生紙）、Xerox R（再生紙）の12紙である。

#### 【0233】

評価6: 発色性（彩度）

実施例及び比較例のインクジェット記録用インクをインクカートリッジに充填し、これをインクジェットプリンタPM-720C（セイコーエプソン株式会社製）に装填して、MC写真用紙半光沢（セイコーエプソン株式会社製）とXerox P紙、Xerox 4024紙、EPSON EPP紙、PM写真用紙（光沢）（セイコーエプソン株式会社製）のそれぞれにベタ印刷を行ない、ベタ印刷部分のC\*値を測定し、以下の基準で評価した。

A: 45以上

B: 35以上45未満

C：35未満

【0234】

評価7：耐擦性

実施例及び比較例のインクジェット記録用インクをインクカートリッジに充填し、これをインクジェットプリンタPM-720C（セイコーエプソン株式会社製）に装填して、セイコーエプソン製 スーパーファイン専用光沢フィルムに10mm×10mmの領域に100% dutyでベタ印刷し、25℃の温度で1時間放置した後に、上記の印刷領域をゼブラ社製イエロー水性蛍光ペン ZEBRA PEN2（商標）を用いて、500g荷重で速度10mm/秒で擦り、汚れの発生の有無を観察した。その結果を以下の基準で評価した。

A：2回擦っても全く汚れが生じない。

B：1回の擦りでは汚れが生じないが、2回目の擦りで汚れが発生する。

C：1回の擦りで汚れが発生する。

【0235】

評価8：耐水性

評価4の印字濃度試験で得られた印刷物の印字部分に1mlのイオン交換水を滴下し、20分後の状態を目視で観察し、以下の基準で評価した。

A：全紙に変化が無い。

B：印字部分から僅かに色材が流れ出しているが、文字の認識は可能である。

C：印字部分から色材が流れ出して印字した文字の輪郭が不鮮明のため文字の認識が困難である。

【0236】

評価9：吐出安定性

実施例及び比較例の各インクについて、これをインクジェットプリンタPM-720C（セイコーエプソン株式会社製）に装填して、セイコーエプソン（株）製スーパーファイン専用紙に、1mmの罫線を印刷して、ドット抜けやインク着弾位置ずれ等の印字の状態を目視で観察し、以下の基準で評価した。

A：印字枚数が1000枚以上印字してもドット抜けやインク着弾位置ずれがない。

B：印字枚数が1000枚以上10000枚未満でドット抜けやインク着弾ずれが発生する。

C：印字枚数が100枚以上1000枚未満でドット抜けやインク着弾ずれが発生する。

D：印字枚数が100枚未満でドット抜けやインク着弾ずれが発生する。

【0237】

評価10：目詰まり信頼性

前記評価5での行った印刷の後、プリンタの電源をオフにして放置し、1週間後に同様な印字試験を行った。その時の「インクの吐出状況」を目視で観察した。そして、以下に示す基準で評価した。

A：印字信号をプリンタに送信すると同時に、クリーニング動作なしで正常な印字を開始する。

B：クリーニング動作3回以内で、正常な印字を行う。

C：クリーニング動作6回以内で、正常な印字を行う。

D：クリーニング動作を7回以上繰り返しても、正常な印字が行えない。

【0238】

評価11：白点

実施例及び比較例のインクをインクカートリッジに充填し、これをインクジェットプリンタPM-720C（セイコーエプソン株式会社製）に装填して、評価5で使用した普通紙各紙にベタ印刷を行い、このベタ印刷部分を目視で観察し、以下に示す基準により評価した。

A：ベタ印刷部分にインクが乗らないで紙の生地の色が出ている微小部分（本明細書では白点と称する。）が全く見られない。

B：ベタ印刷部分にインクが乗らないで紙の生地の色が出ている微小部分がわずかに見られる。

C：ベタ印刷部分にインクが乗らないで紙の生地の色が出ている微小部分が見られる。

D：ベタ印刷部分にインクが乗らないで紙の生地の色が出ている微小部分が多数見られる。

評価 1 2：光沢

実施例及び比較例のインクジェット記録用インクをインクカートリッジに充填し、これをインクジェットプリンタ P M - 7 2 0 C（セイコーエプソン株式会社製）に装填して、セイコーエプソン製 スーパーファイン専用光沢フィルム及び P M 写真用紙（光沢）に 5 0 mm × 5 0 mm の領域に 1 0 0 % d u t y でベタ印刷し、2 5 ℃ の温度で 1 時間放置した後に、光沢の有無を目視で観察し、以下に示す基準により評価した。

A：非常に光沢がある（高光沢である。）。

B：光沢があるが、A よりは劣る。

C：やや光沢がある。

D：光沢が全くない。

【 0 2 3 9 】

【表 9】

表9	評価1-1 分散性1	評価1-2 分散性2	評価2 分散 安定性	評価3 沈降性	評価4 印刷濃度	評価5 印字品質	評価6 発色性	評価7 耐擦性	評価8 耐水性	評価9 吐出 安定性	評価10 目詰まり 信頼性	評価11 白点	評価12 光沢
実施例1	A	A	A	A	AA	AA	-	B	A	A	A	A	C
実施例2	A	A	A	A	AA	AA	-	B	A	A	A	A	C
実施例3	A	A	A	A	AA	AA	-	B	A	A	A	A	C
実施例4	A	A	A	A	AA	AA	-	B	A	A	A	A	C
実施例5	A	A	A	A	AA	AA	A	B	A	A	A	A	C
実施例6	A	A	A	A	AA	AA	A	B	A	A	A	A	C
実施例7	A	A	A	A	AA	AA	A	A	A	A	A	A	B
実施例7B	A	A	A	A	AA	AA	A	A	A	A	A	A	B
実施例8	A	A	A	A	AA	AA	-	A	A	A	A	A	B
実施例9	A	A	A	A	AA	AA	-	A	A	A	A	A	B
実施例9B	A	A	A	A	AA	AA	-	A	A	A	A	A	B
実施例10	A	A	A	A	AA	AA	-	B	A	A	A	A	C
実施例11	A	A	A	A	AA	AA	-	B	A	A	A	A	C
実施例12	A	A	A	A	AA	AA	A	B	A	A	A	A	C
実施例13	A	A	A	A	AA	AA	A	B	A	A	A	A	C
実施例14	A	A	A	A	AA	AA	A	A	A	A	A	A	B
実施例15	A	A	A	A	AA	AA	A	A	A	A	A	A	B
実施例16	A	A	A	A	AA	AA	-	A	A	A	A	A	B
実施例17	A	A	A	A	AA	AA	A	A	A	A	A	A	B
実施例18	A	A	A	A	AA	AA	A	B	A	A	A	A	C
実施例19	A	A	A	A	AA	AA	A	B	A	A	A	A	C
実施例20	A	A	A	A	AA	AA	A	A	A	A	A	A	B
実施例21	A	A	A	A	AA	AA	A	A	A	A	A	A	B
実施例22	A	A	A	A	AA	AA	A	B	A	A	A	A	C
実施例23	A	A	A	A	AA	AA	A	B	A	A	A	A	C
実施例24	A	A	A	A	AA	AA	A	A	A	A	A	A	B
実施例24B	A	A	A	A	AA	AA	A	A	A	A	A	A	B
実施例25	A	A	A	A	AA	AA	-	A	A	A	A	A	B
実施例26	A	A	A	A	AA	AA	-	A	A	A	A	A	B
実施例27	A	A	A	A	AA	AA	A	A	A	A	A	A	B
実施例28	A	A	A	A	AA	AA	A	A	A	A	A	A	B
実施例29	A	A	A	A	AA	AA	A	A	A	A	A	A	B
実施例30	A	A	A	A	AA	AA	-	A	A	A	A	A	B
実施例31	A	A	A	A	AA	AA	A	B	A	A	A	A	B
実施例32	A	A	A	A	AA	AA	A	A	A	A	A	A	A

【0240】



【表 10】

表10	評価1-1	評価1-2	評価2	評価3	評価4	評価5	評価6	評価7	評価8	評価9	評価10	評価11	評価12
	分散性1	分散性2	分散安定性	沈降性	印刷濃度	印字品質	発色性	耐擦性	耐水性	吐出安定性	目詰まり信頼性	白点	光沢
比較例1	B	B	B	A	C	D	-	B	B	B	C	C	C
比較例2	A	A	A	A	C	D	C	C	B	A	B	C	B
比較例3	A	A	A	A	C	D	C	B	B	A	B	C	B
比較例4	A	A	A	A	C	D	C	C	B	A	B	C	B
比較例5	C	C	C	B	C	D	-	B	B	D	D	C	D
比較例6	B	B	B	A	B	D	B	C	B	B	C	C	C
比較例7	C	C	C	B	B	D	B	B	B	D	D	C	D
比較例8	C	C	C	B	B	D	B	C	B	C	D	C	D
比較例9	B	B	B	A	B	B	-	C	C	B	A	B	D
比較例10	A	A	A	A	A	B	-	C	C	A	A	B	D
比較例11	B	B	B	A	A	B	C	C	C	B	A	B	D
比較例12	C	C	C	B	A	B	C	C	C	C	B	B	D
比較例13	C	C	C	B	A	B	C	C	C	C	A	B	D
比較例14	D	D	D	B	C	C	-	C	B	D	D	D	C
比較例15	D	D	D	B	C	D	-	C	B	D	D	D	C
比較例16	D	D	D	B	C	D	C	C	B	D	D	D	C
比較例17	D	D	D	B	C	C	C	C	B	D	D	D	C
比較例18	D	D	D	B	C	D	C	C	B	D	D	D	C
比較例19	B	B	B	A	C	D	-	B	B	B	C	C	C
比較例20	A	A	A	A	C	D	C	C	B	B	C	C	C
比較例21	A	A	A	A	C	D	C	B	B	B	C	C	C
比較例22	A	A	A	A	C	D	C	C	B	B	C	C	C
比較例23	C	C	C	B	B	D	-	B	B	D	D	C	D
比較例24	C	C	C	B	B	D	B	C	B	D	D	C	D
比較例25	C	C	C	B	B	D	B	B	B	D	D	C	D
比較例26	C	C	C	B	B	D	B	C	B	D	D	C	D

## 【0241】

表9および表10に示すように、実施例のインクジェット記録用インクは、全ての評価項目において優れたものとなった。

また、本発明のマイクロカプセル化顔料と固体湿潤剤を含有する実施例1～30のインクジェット記録用インクは、特に、目詰まり信頼性において良好な結果を示した。

比較例14～18の顔料を分散剤で分散したインクジェット記録用顔料インクは、分散性、分散安定性、印刷濃度、印字品質、発色性、耐擦性、吐出安定性が不充分である。ア

ニオン基付与剤による処理を施していない顔料をポリマーで被覆した従来型のマイクロカプセル化顔料を着色剤として使用した場合で、マイクロカプセル化顔料の濃度を実施例のインクよりも低く設定した比較例 2～4, 20～22 のインクジェット記録用インクは、分散安定性および吐出安定性には優れたものの、得られた記録物に対する評価である印字濃度、印字品質、耐擦性、発色性については、十分な結果が得られなかった。

一方、前記従来型のマイクロカプセル化顔料を着色剤として含有するとともに、マイクロカプセル化顔料の濃度が実施例のインクと同等に設定された比較例 5～8, 23～26 のインクジェット記録用インクは、分散性、分散安定性、吐出安定性が特に劣ったものとなった。また、アニオン基付与剤による処理がされた顔料を着色剤として含有する比較例 9～11, 13 のインクジェット記録用インクは、分散安定性および吐出安定性は良好であるものの、耐擦性が劣ったものとなった。

#### 【0242】

「インクジェット記録用インクの作製；実施例 31 及び 32」

表 11 に示す組成に基づいて、実施例 31 及び 32 のインクジェット記録用インクを調製した。

【表 11】

表11

		実施例31	実施例32
マイクロカプセル化顔料	MCP14	8	
	MCP15		8
湿潤剤	グリセリン	12	13
浸透剤	ジエチレングリコールモノブチルエーテル		3
	トリエチレングリコールモノブチルエーテル	4	
	1, 2-ヘキサジオール	3	2
固体湿潤剤	トリメチロールプロパン	3	2
	1, 2, 8-ヘキサントリオール		1
極性溶媒	2-ピロリドン		1
界面活性剤	オルフィンE1010	1	1
pH調整剤	水酸化カリウム	0.1	0.1
防腐剤	プロキセルXL-2	0.05	0.05
水	イオン交換水	残量	残量

添加量は何れも重量%で示す。

マイクロカプセル化顔料は固形分濃度で示す。

#### 【0243】

「評価」

この実施例 31 及び 32 のインクジェット記録用インクについて、上記評価 1～12 を行ったところ、実施例 1～30 と同様に優れたインクジェット記録用インクが得られた。この結果を表 9 に示す。

また、実施例 31 及び 32、並びに上記で作製した比較例の一部について、以下の方法で粘度を測定した。この結果を表 12 に示す。

粘度の測定：

上記の様に作製した実施例 31 及び実施例 32、さらに上記で作製した比較例の一部の粘度を測定した。この結果を下記表に示す。

粘度の測定は、実施例及び比較例のインクジェット記録用インクを 20℃でレオメータ Paar Physica 社製の Physica MCR 300 でコーン半径 37.5 mm、コーン角 1 度、測定ギャップ 0.05 mm のコーンプレート (Paar Physica 社製 CP 75-1) を用いて、20℃、せん断速度 20 sec<sup>-1</sup> における粘度 (mPa・s) を測定することにより行った。

【表 12】

表12

	実施例31	実施例32	比較例5	比較例7	比較例14	比較例15	比較例16
粘度(mPa・s)	2.50	2.80	6.00	5.50	8.00	7.50	6.80
	比較例17	比較例18	比較例23	比較例24	比較例25	比較例26	
粘度(mPa・s)	7.20	6.50	5.80	5.70	5.70	5.90	

以上の結果より、マイクロカプセル化顔料を含む水性分散液を精製処理することにより、インクジェット記録用インクの粘度を顕著に低下できることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0244】

【図1】アニオン性基を表面に有する顔料粒子が、水性溶媒に分散するとともに、カチオン性重合性界面活性剤とアニオン性重合性界面活性剤とに対して、共存している状態を示す模式図である。

【図2】図1に示す分散状態においてカチオン性重合性界面活性剤とアニオン性重合性界面活性剤とが重合された状態を示す模式図である。

【図3】アニオン性基を表面に有する顔料粒子が、水性溶媒に分散するとともに、カチオン性重合性界面活性剤とアニオン性重合性界面活性剤とに対して、共存している状態を示す模式図である。

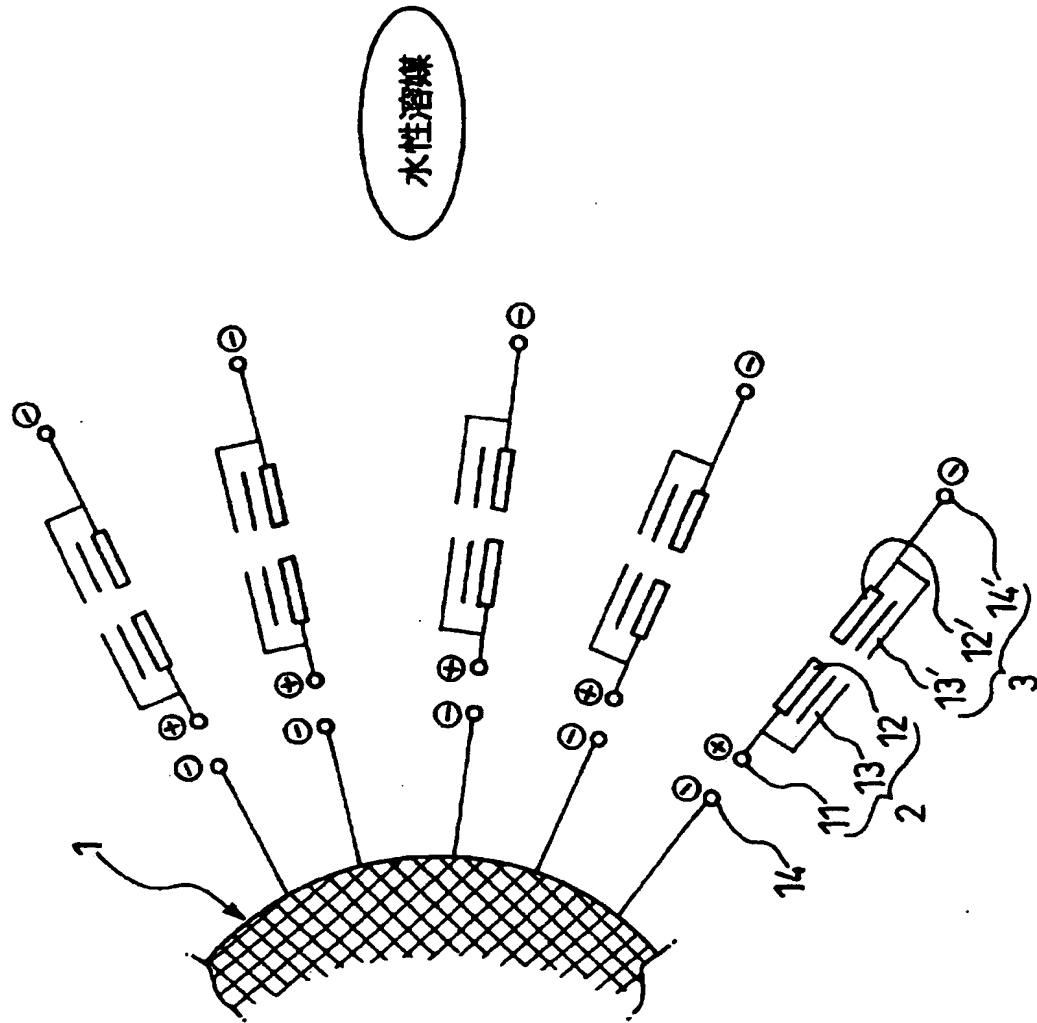
【図4】図3に示す分散状態においてカチオン性重合性界面活性剤とアニオン性重合性界面活性剤とが重合された状態を示す模式図である。

【符号の説明】

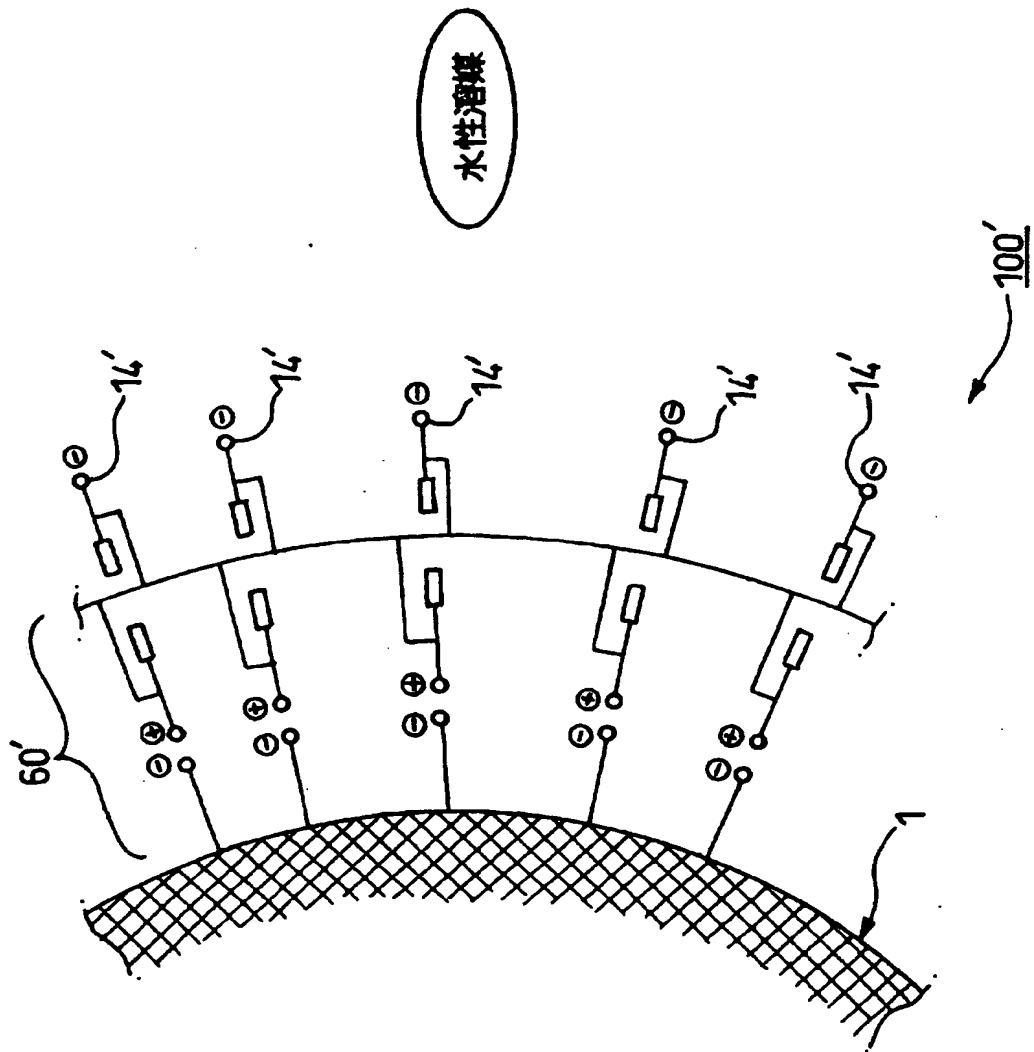
【0245】

- 1 顔料粒子
- 2 カチオン性重合性界面活性剤
- 3 アニオン性重合性界面活性剤
- 10 親水性基
- 11 カチオン性基
- 12, 12' 疎水性基
- 13, 13' 重合性基
- 14, 14' アニオン性基
- 60, 60' ポリマー層 (ポリマー)
- 100, 100' マイクロカプセル化顔料

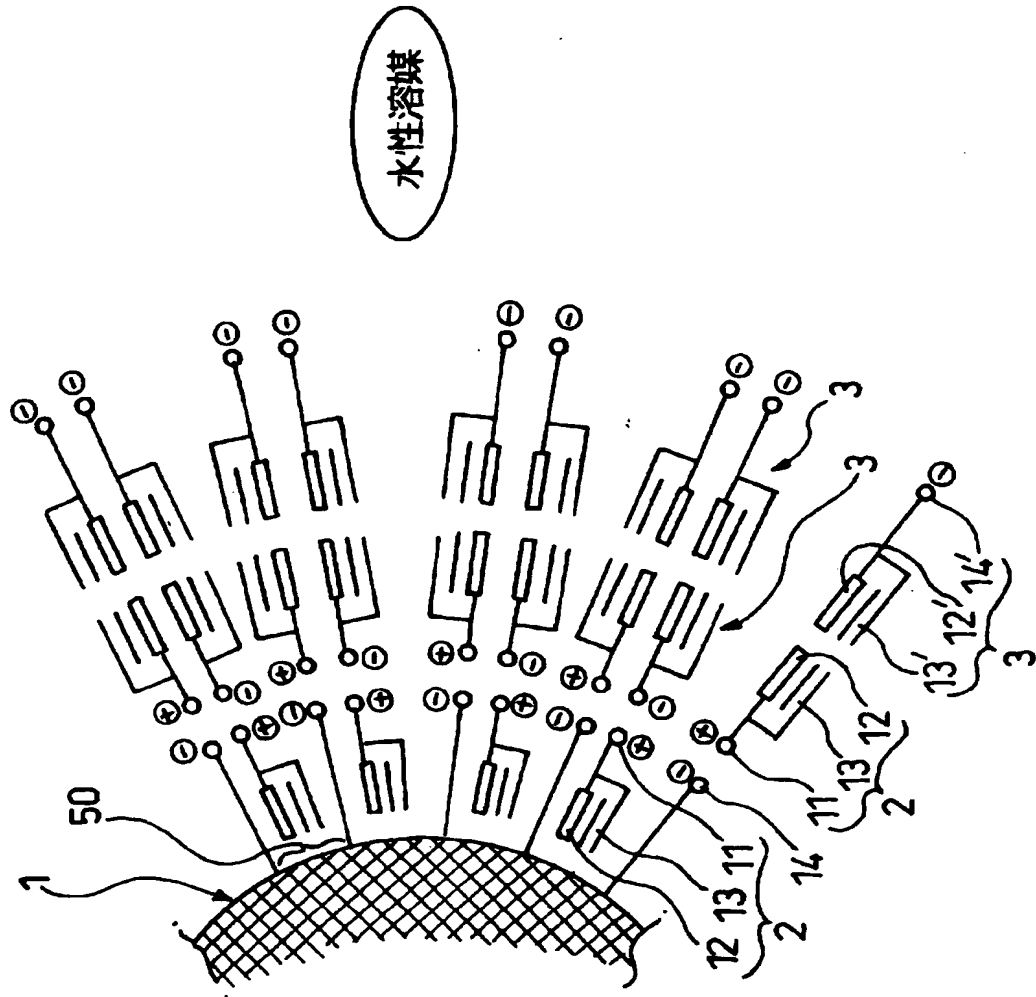
【書類名】 図面  
【図 1】



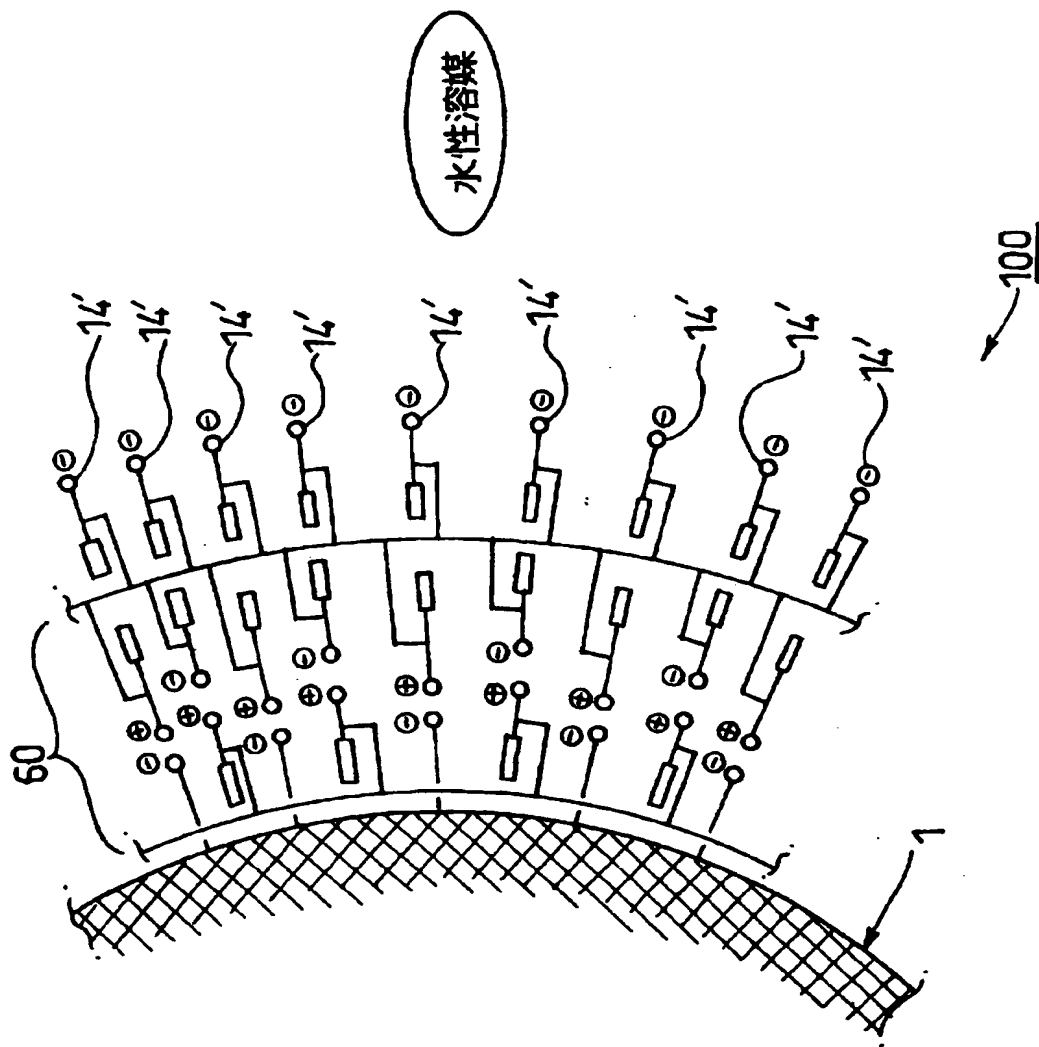
【図 2】



【図 3】



【図 4】



**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** 分散安定性および吐出安定性に優れるとともに、画像の堅牢性、耐擦性および発色性に優れ、印字濃度が高く、画像が滲みにくい記録物を得ることができるインクジェット記録用インク（I J I）を提供する。また、前記インクを作製可能なマイクロカプセル化顔料（M C P）及びその製造方法、並びに、水性分散液を提供する。

**【解決手段】** 親アニオン性基を表面に有する顔料粒子が、カチオン性重合性界面活性剤から誘導された繰り返し構造単位と、アニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマーから誘導された繰り返し構造単位とを有するポリマーにより被覆されたことを特徴とするM C P。アニオン性基を表面に有する顔料粒子の水性分散液にカチオン性重合性界面活性剤を加えて混合後、アニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマーを加え乳化後、重合開始剤を加えて乳化重合するマイクロカプセル化顔料の製造方法。前記M C Pと水とを少なくとも含有するI J I。

**【選択図】** なし



## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-335316
受付番号	50301593186
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年10月 1日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】	平成15年 9月26日
【特許出願人】	
【識別番号】	000002369
【住所又は居所】	東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
【氏名又は名称】	セイコーエプソン株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100099195
【住所又は居所】	東京都港区赤坂1丁目12番32号 アーク森ビル29階 信栄特許事務所
【氏名又は名称】	宮越 典明

特願 2 0 0 3 - 3 3 5 3 1 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 3 6 9 ]

1. 変更年月日  
[変更理由]

住 所  
氏 名

1 9 9 0 年 8 月 2 0 日

新規登録

東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号  
セイコーエプソン株式会社

BEST AVAILABLE COPY